

10/501072

DT04 Rec'd PCT/PTO 09 JUL 2004

DOCKET NO.: 254580US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Ralf FINK et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/00011

INTERNATIONAL FILING DATE: January 3, 2003

FOR: RADIATION-CURABLE COATINGS FEATURING IMPROVED ADHESION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 01 420.5	15 January 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/00011. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

## PATENT COOPERATION TREATY

Rec'd PCT/PTO

09 JUL 2004

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen  
Germany

Patente, Marken u. Lizenzen

12. Mai 2003

Date of mailing (day/month/year) 17 April 2003 (17.04.03)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 0000053190	
International application No. PCT/EP03/00011	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 03 January 2003 (03.01.03)	Priority date (day/month/year) 15 January 2002 (15.01.02)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
15 Janu 2002 (15.01.02)	102 01 420.5	DE	21 Marc 2003 (21.03.03)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.89.75

Authorized officer

Alison OSBORNE (Fax : 338 89 75)

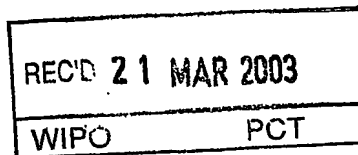
Telephone No. (41-22) 338 8472

005593713

QSZ

REC'D PCT/PTO 09 JUL 2004  
PCT/EPU 3 / 0001-1 #2

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 01 420.5

**Anmeldetag:** 15. Januar 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Strahlungshärtbare Beschichtungen mit verbesserter Haftung

**IPC:** C 09 D, C 09 J, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. März 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Weller*

wenner

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

## Patentansprüche

1. Mischungen, enthaltend mindestens eine strahlungshärtbare  
5 Masse (I) und mindestens einen Haftklebstoff (II).
2. Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend als Haftklebstoff (II)  
mindestens einen Acrylatklebstoff.
- 10 3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Haftklebstoff oder Acrylatklebstoff eine Glas-  
übergangstemperatur  $T_g$  zwischen -60 und -10 °C aufweist.
- 15 4. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als  
Haftklebstoff (II) eine durch aktive Energiestrahlung  
vernetzbare Klebstoffzusammensetzung.
- 20 5. Mischungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die  
durch aktive Energieeinstrahlung vernetzbare Klebstoff-  
zusammensetzung eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  zwischen -60  
und +10 °C aufweist.
- 25 6. Mischungen nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß die durch aktive Energieeinstrahlung vernetzbare Kleb-  
stoffzusammensetzung ein Molgewicht zwischen 200000 und  
1500000 g/mol aufweist.
- 30 7. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse (I) enthält  
35 (A) mindestens eine polymerisierbare Verbindung mit mehreren  
copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen,  
(B) gegebenenfalls Reaktivverdünner,  
(C) gegebenenfalls Photoinitiator sowie  
(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

40

## 2

8. Mischungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse (I) enthält

5 40 - 100 Gew% mindestens einer polymerisierbaren Verbindung mit mehreren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen (A),

0 - 60 Gew% Reaktivverdünner (B),

10 0 - 20 Gew% Photoinitiator (C), sowie

0 - 50 Gew% weitere lacktypische Additive (D)

15 mit der Maßgabe, daß (A), (B), (C) und (D) zusammen 100 Gew% ergeben.

9. Mischungen nach Anspruch 7 oder 8, enthaltend Carbonat- oder Urethan(meth)acrylate oder -vinylether enthaltende Verbindungen (A).

20

10. Mischungen nach einem der Ansprüche 7 bis 9, enthaltend mindestens ein polymeranalog modifiziertes Copolymer als Verbindung (A).

- 25 11. Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend

90 - 99,9 Gew% strahlungshärtbarer Zusammensetzung (I) und

0,1 - 10 Gew% Haftklebstoff (II).

30

12. Verfahren zum Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beschichtungsmasse, enthaltend eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 eingesetzt wird.

- 35 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beschichtungsmasse nach Aufbringen auf das Substrat zunächst gegebenenfalls trocknet und anschließend

40 entweder zuerst thermisch behandelt und anschließend mit aktiver Energiestrahlung härtet,

oder zuerst mit aktiver Energiestrahlung härtet und anschließend thermisch behandelt.

45

3

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als aktive Energiestrahlung Licht der Wellenlänge  $\lambda=150$  bis 700 nm verwendet wird.
- 5 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Behandlung zwischen 40 und 120 °C durchführt.
- 10 16. Verwendung einer Beschichtungsmasse, enthaltend eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Beschichten von Substraten.
- 15 17. Verwendung nach Anspruch 16 und Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat Kunststoff, Glas oder Metall eingesetzt wird.
- 20 18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17 und Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat Metall- und/oder Kunststoffolie oder ein Verbund aus Metall- und Kunststoffolie eingesetzt wird.

25

30

35

40

45

Als strahlungshärtbare Verbindungen (A) kommen z.B. auch ungesättigte Polyesterharze in Betracht, welche im wesentlichen aus Polyolen, insbesondere Diolen, und Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren, bestehen, wobei eine der Veresterungskomponenten  
5 eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält. Z.B. handelt es sich dabei um Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid.

Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch ein-  
10 stufig, wie z.B. in EP-A 279 303 beschrieben, aus (Meth)acrylsäure, Polycarbonsäure und Polyol hergestellt werden.

Weiterhin kann es sich bei Verbindungen (A) z.B. um Urethan- oder Epoxid(meth)acrylate oder -Vinylether handeln.

15

Urethan(meth)acrylate sind z.B. erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten oder -vinylethern und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln wie Diolen, Polyolen, Diaminen, Polyaminen oder Dithiolen oder Polythiolen. In  
20 Wasser ohne Zusatz von Emulgatoren dispergierbare Urethan(meth)acrylate enthalten zusätzlich noch ionische und/oder nichtionische hydrophile Gruppen, welche z.B. durch Aufbau-  
komponenten wie Hydroxycarbonsäuren ins Urethan eingebracht werden.

25

Die erfindungsgemäß als (A) verwendbaren Polyurethane enthalten als Aufbaukomponenten im wesentlichen:

- 30 a) mindestens ein organisches aliphatisches, aromatisches oder cycloaliphatisches Di- oder Polyisocyanat,
- b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- 35 c) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe,
- d) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- 40 e) gegebenenfalls von a) bis c) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe.

Als Komponente a) kommen beispielsweise aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate mit einer NCO  
45 Funktionalität von mindestens 1,8, bevorzugt 1,8 bis 5 und beson-

## 5

ders bevorzugt 2 bis 4 in Frage, sowie deren Isocyanurate, Biurete, Allophanate und Uretidione.

Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit 5 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat(1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates, 10 Tetramethylxylylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan(Isophorondiisocyanat), 1,3- 15 oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomeren-gemische, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und deren Isomere ngemische, 1,3- oder 20 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

25

Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

Bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und Di(isocyanatocyclo- 30 hexyl)methan.

Als Polyisocyanate kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Uretidiondiisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate von geradlinigen oder verzweigten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylendiisocyanaten, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen oder aromatischen Diisocyanaten mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen oder deren Gemische in Betracht. 35

40

Die einsetzbaren Di- und Polyisocyanate haben bevorzugt einen Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) von 10 bis 60 Gew% bezogen auf das Di- und Polyisocyanat(gemisch), bevorzugt 15 bis 60 Gew% und besonders bevorzugt 45 20 bis 55 Gew%.



Bevorzugt sind aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, z.B. die vorstehend genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanate, oder deren Mischungen.

5 Weiterhin bevorzugt sind

- 1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden  
10 aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanato-Isocyanurate und insbesondere die auf Basis von Hexamethylen-  
diisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Tris-  
isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate,  
15 welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.  
20
- 2) Urettdioniisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethylen-  
25 diisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Urettdioniisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Urettdioniisocyanate können in den erfindungsgemäßen Zubereitungen als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, eingesetzt werden.  
30
- 3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.  
35  
40
- 4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylen-  
45 diisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit mehrwertigen Alkoholen wie

z.B. Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemische erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

5) Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

6) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Die Polyisocyanate 1) bis 6) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.

Als Komponente b) kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe und mindestens eine radikalisch oder kationisch polymerisierbare Gruppe tragen.

Gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen können z.B. sein -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> und -NHR<sup>4</sup>, wobei R<sup>4</sup> Wasserstoff oder eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl oder tert-Butyl, bedeutet.

Polymerisierbare Gruppen können solche sein, die ungesättigte Bindungen aufweisen, bevorzugt Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Radikalisch polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise isolierte ethylenisch ungesättigte Gruppen, konjugierte ungesättigte Gruppen, vinylaromatische Gruppen, vinyl- und vinylidenchloridsche Gruppen, N-Vinylamide, Vinylpyrrolidone, Vinyl lactame, Vinylester, (Meth)acrylester oder Acrylnitrile.

Kationisch polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise Isobutyleneinheiten oder Vinylether.

Komponenten b) können z.B. Monoester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure (im folgenden kurz als "(Meth)acrylsäure" bezeichnet), Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure oder Vinylether mit Di- oder Polyolen sein, die vorzugsweise 2 bis 20 C-Atome und wenigstens zwei Hydroxylgruppen

aufweisen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,1-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrithylolpropan, Erythrit, Sorbit, Poly-THF mit einem Molgewicht zwischen 162 und 2000, Poly-1,3-propandiol mit einem Molgewicht zwischen 134 und 400 oder Polyethylenglykol mit einem Molgewicht zwischen 238 und 458. Weiterhin können auch Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure mit Aminoalkoholen z. B. 2-Aminoethanol, 2-(Methylamino)ethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-Mercaptoethanol oder Polyaminoalkane, wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin, oder Vinyllessigsäure verwendet werden.

Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 geeignet.

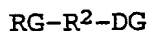
Beispiele für Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylamide wie N-Hydroxymethylacrylamid, N-Hydroxymethylmethacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid, 5-Hydroxy-3-oxapentyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyalkylcrotonamide wie N-Hydroxymethylcrotonamid oder N-Hydroxyalkylmaleinimide wie N-Hydroxyethylmaleinimid.

Bevorzugt verwendet werden 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, 1,5-Pentandiolmono(meth)acrylat, 1,6-Hexandiolmono(meth)acrylat, Glycerinmono- und di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat, Pentaerythritmono-, -di- und -tri(meth)acrylat sowie 4-Hydroxybutylvinylether, 2-Aminoethyl(meth)acrylat, 2-Aminopropyl(meth)acrylat, 3-Aminopropyl(meth)acrylat, 4-Aminobutyl(meth)acrylat, 6-Aminohexyl(meth)acrylat, 2-Thioethyl(meth)acrylat, 2-Aminoethyl(meth)acrylamid, 2-Aminopropyl(meth)acrylamid, 3-Aminopropyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylamid oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylamid. Besonders bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 1,4-Butandiolmonoacrylat und 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat.

## 9

Als Komponente c) kommen Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe in Betracht.

5 Solche Verbindungen werden beispielsweise durch die allgemeine Formel



10 dargestellt, worin

RG mindestens eine gegen Isocyanat reaktive Gruppe bedeutet,

DG mindestens eine dispergieraktive Gruppe und

15

$\text{R}^2$  einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest.

Beispiele für RG sind  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$  oder  $-\text{NHR}^4$ , worin  $\text{R}^4$  die oben  
20 angeführte Bedeutung hat, jedoch von dem dort verwendeten Rest verschieden sein kann.

Beispiele für DG sind  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  oder  $-\text{PO}_3\text{H}$  sowie deren anionischen Formen, denen ein beliebiges Gegenion assoziiert sein kann,  
25 z.B.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , Ammonium, Methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium, Ethylammonium, Diethylammonium, Triethylammonium, Tributylammonium, Di-iso-Propyl-ethylammonium, Benzyl dimethylammonium, Monoethanolammonium, Diethanolammonium, Triethanolammonium, Hydroxyethyl-Dimethylammonium,  
30 Hydroxyethyl-Diethylammonium, Monopropanolammonium, Dipropanolammonium, Tripropanolammonium, Piperidinium, Piperazinium, N,N'-Dimethylpiperazinium, Morpholinium oder Pyridinium.

$\text{R}^2$  kann z.B. Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen,  
35 1,2-Butylen, 1,4-Butylen, 1,3-Butylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen, 1,12-Dodecylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 1,2-Naphthylen, 1,3-Naphthylen, 1,4-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,2-Cyclopentylen, 1,3-Cyclopentylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,3-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexylen sein.

40

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente c) z.B. um Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Thiomilchsäure, Mercaptobernsteinsäure, Glycin, Iminodiessigsäure, Sarkosin, Alanin,  $\beta$ -Alanin, Leucin, Isoleucin, Aminobuttersäure, Hydroxyessigsäure,

45 Hydroxypivalinsäure, Milchsäure, Hydroxybernsteinsäure, Hydroxydecansäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Ethylendiamintriessigsäure, Hydroxydodecansäure, Hydroxyhexadecan-

## 10

säure, 12-Hydroxystearinsäure, Aminonaphthalincarbonsäure, Hydroxethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Taurin, Aminopropansulfonsäure sowie deren Alkali- Erdalkali- oder

5 Ammoniumsalze und besonders bevorzugt um die genannten Monohydroxycarbon- und -sulfonsäuren sowie Monoaminocarbon- und -sulfonsäuren.

Zur Herstellung einer Dispersion werden die vorgenannten Säuren,

10 falls es sich nicht schon um Salze handelt, teilweise oder vollständig neutralisiert, bevorzugt mit Alkalisalzen oder Aminen, bevorzugt tertiären Aminen.

Als Komponente d) kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens

15 zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, beispielsweise -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> oder -NHR<sup>5</sup>, worin R<sup>5</sup> Wasserstoff oder eine 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl oder tert-Butyl, bedeutet.

20 Dies sind bevorzugt Diole oder Polyole, wie 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Kohlenwasserstoffdirole, z.B. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,1-Dimethylethan-1,2-diol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Dekandiol, Bis-(4-hydroxycyclohexan) iso-

25 propyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol, Norbornandiol, Pinandiol, Decalindiol, etc. deren Ester mit kurzkettigen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, deren Carbonate, hergestellt durch Reaktion der Dirole mit Phosgen oder durch Umesterung mit

30 Dialkyl- oder Diarylcarbonaten, oder aliphatische Diamine, wie Methylen-, und Isopropyliden-bis-(cyclohexylamin), Piperazin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexan-bis-(methylamin), etc., Dithiole oder mehrfunktionelle Alkohole, sekundäre oder primäre Aminoalkohole, wie Ethanolamin,

35 Diethanolamin, Monopropanolamin, Dipropanolamin etc. oder Thioalkohole, wie Thioethylenglykol.

Weiterhin sind denkbar Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, Penta-

40 erythrit, 1,2- und 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Dipentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Erythrit und Sorbit, 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol,

45 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, Bisphenol A, oder Butantriol.

## 11

Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 geeignet, sowie Polyamine, wie z.B. Polyethylenimin oder freie Amingruppen enthaltende Polymere von z.B. Poly-N-vinyl-  
5 formamid.

Besonders geeignet sind hier die cycloaliphatischen Diole, wie z.B. Bis-(4-hydroxycyclohexan) isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol oder  
10 Norbornandiol.

Als Komponente e) kommen Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe in Betracht. Dies können beispielsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Mono-  
15 alkohole, Mercaptane oder Monoamine sein, z.B. Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, 1,2-Propandiolmonoethylether, 1,2-Propandiolmonomethylether, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol, 2-Ethylhexanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Triethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonoethylether, *n*-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Cyclopent-2-en-1-ol, Cyclopent-3-en-1-ol, Cyclohex-2-en-1-ol, Allylalkohol, Methylamin,  
25 Ethylamin, *iso*-Propylamin, *n*-Propylamin, *n*-Butylamin, *iso*-Butylamin, *sek*-Butylamin, *tert*-Butylamin, *n*-Pentylamin, *n*-Hexylamin, *n*-Heptylamin, *n*-Octylamin, *n*-Decylamin, *n*-Dodecylamin, 2-Ethylhexylamin, Stearylamin, Cetylamin, Laurylamin, Dimethylamin,  
30 Diethylamin, Di-*n*-Propylamin, Di-*iso*-Propylamin, Di-*n*-Butylamin, Dihexylamin, Dioctylamin, Ethylmethylamin, *Iso*-Propyl-Methylamin, *n*-Butylmethylamin, *tert*-Butylmethylamin, *Iso*-Propyl-Ethylamin, *n*-Butylethylamin, *tert*-Butylethylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Cyclooctylamin, Cyclododecylamin, Morpholin,  
35 Piperidin, Pyrrolidin, N-Methylpiperazin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Monopropanolamin, Dipropanolamin, Methanthiol, Ethanthiol, *iso*-Propanthiol, *n*-Propanthiol, *n*-Butanthiol, *iso*-Butanthiol, *sek*-Butanthiol oder *tert*-Butanthiol.

40 Die erfindungsgemäß als (A) verwendbaren Polyurethane werden durch Reaktion der Komponenten a) und b) miteinander erhalten.

Dabei ist die molare Zusammensetzung a):b) pro 3 mol reaktive Isocyanatgruppen in a) in der Regel wie folgt:

## 12

b) 0,1 - 3,0, bevorzugt 0,5 - 2,8, besonders bevorzugt 1,0 - 2,5 und insbesondere 1,5 - 2,5 mol gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen,

5 c) 0 - 30 mol%, bevorzugt 2 - 20 mol%, besonders bevorzugt 3 - 15 % und insbesondere 5 - 10 mol% an nach Umsetzung mit b) noch vorhandenen, gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen,

d) 0 - 50 mol%, bevorzugt 5 - 40 mol%, besonders bevorzugt 10 -  
10 30 mol% und insbesondere 15 - 25 mol% an nach Umsetzung mit b) noch vorhandenen, gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie

e) 0 - 50 mol%, bevorzugt 5 - 40 mol%, besonders bevorzugt 10 -  
30 mol% und insbesondere 15 - 25 mol% an nach Umsetzung mit b)  
15 noch vorhandenen, gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen.

Das Polyurethan (A) kann nach Umsetzung der Komponenten a) und b), sowie gegebenenfalls c), d) und e) noch freie Isocyanatgruppen enthalten, bevorzugt sind jedoch mehr als 70 % der vor  
20 der Umsetzung in a) vorhandenen Isocyanatgruppen abreagiert, besonders bevorzugt mehr als 80 %, ganz besonders bevorzugt mehr als 90 % und insbesondere mehr als 95%.

Bei Verwendung der Polyurethane in wäßrigen Systemen sind bevor-  
25 zugt im wesentlichen alle vorhandenen Isocyanatgruppen abreagiert.

Die Bildung des Addukts aus isocyanatgruppenhaltiger Verbindung und der Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält erfolgt in der Regel durch Mischen der Komponenten in  
30 beliebiger Reihenfolge, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur.

Bevorzugt wird dabei die Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält, zu der isocyanatgruppenhaltigen  
35 Verbindung zugegeben, bevorzugt in mehreren Schritten.

Besonders bevorzugt wird die isocyanatgruppenhaltige Verbindung vorgelegt und die Verbindungen, die gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, zugegeben. Insbesondere wird die isocyanat-  
40 gruppenhaltige Verbindung a) vorgelegt und daraufhin b) zugegeben. Nachfolgend können gegebenenfalls gewünschte weitere Komponenten zugegeben werden.

## 13

In der Regel wird die Reaktion bei Temperaturen zwischen 5 und 100 °C, bevorzugt zwischen 20 bis 90 °C und besonders bevorzugt zwischen 40 und 80°C und insbesondere zwischen 60 und 80 °C durchgeführt.

5

Bevorzugt wird dabei unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet.

Wasserfrei bedeutet dabei, daß der Wassergehalt im Reaktionssystem nicht mehr als 5 Gew% beträgt, bevorzugt nicht mehr als 3

10 Gew% und besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew%.

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart mindestens eines geeigneten Inertgases durchgeführt, z.B. Stickstoff, Argon, Helium, Kohlenstoffdioxid oder dergleichen.

15

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines inerten Solvens durchgeführt werden, z.B. Aceton, Iso-butyl-methylketon, Toluol, Xylol, Butylacetat oder Ethoxyethylacetat. Bevorzugt wird die Reaktion jedoch in Abwesenheit eines Solvens durchgeführt.

20

Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht  $M_n$  von 500 bis 20 000, insbesondere von 750 bis 10 000 besonders bevorzugt 750 bis 3000 g/mol (bestimmt durch Gel-permeationschromatographie mit Tetrahydrofuran und Polystyrol als

25 Standard).

Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise einen Gehalt von 1 bis 5, besonders bevorzugt von 2 bis 4 Mol (Meth)acrylgruppen pro 1000 g Urethan(meth)acrylat.

30

Die Urethanvinylether haben vorzugsweise einen Gehalt von 1 bis 5, besonders bevorzugt von 2 bis 4 Mol Vinylethergruppen pro 1000 g Urethanvinylether.

35 Epoxid(meth)acrylate sind erhältlich durch Umsetzung von Epoxiden mit (Meth)acrylsäure. Vinyletherepoxide sind erhältlich durch Umsetzung von Epoxiden mit Hydroxyalkylvinylethern. Als Epoxide in Betracht kommen z.B. epoxidierte Olefine oder Glycidylether, z.B. Bisphenol-A-diglycidylether oder aliphatische Glycidylether, wie

40 Butandiol diglycidether.

Die Epoxid(meth)acrylate und -vinylether haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht  $M_n$  von 500 bis 20000, besonders bevorzugt von 750 bis 10000 g/mol und ganz besonders bevorzugt von 750

45 bis 3000 g/mol; der Gehalt an (Meth)acryl- oder Vinylethergruppen beträgt vorzugsweise 1 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 4 pro 1000 g Epoxid(meth)acrylat oder Vinyletherepoxid (bestimmt durch



## 14

Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

Weiterhin geeignete strahlungshärtbare Verbindungen (A) sind

- 5 Carbonat(meth)acrylate, die im Mittel vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 (Meth)acrylgruppen und ganz besonders bevorzugt 2(Meth)acrylgruppen enthalten.

- Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Carbonat(meth)acrylate  
10 ist vorzugsweise kleiner 3000 g/mol, besonders bevorzugt kleiner 1500 g/mol, besonders bevorzugt kleiner 800 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard, Löse-  
mittel Tetrahydrofuran).

- 15 Die Carbonat(meth)acrylate sind in einfacher Weise erhältlich durch Umesterung von Kohlensäureestern mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen (Diolen, z.B. Hexandiol) und anschließende Veresterung der freien OH-Gruppen mit (Meth)acrylsäure oder auch Umesterung mit (Meth)acrylsäureestern, wie es  
20 z.B. in EP-A 92 269 beschrieben ist. Erhältlich sind sie auch durch Umsetzung von Phosgen, Harnstoffderivaten mit mehrwertigen, z.B. zweiwertigen Alkoholen.

- In analoger Weise sind auch Vinylethercarbonate erhältlich, indem  
25 man einen Hydroxyalkylvinylether mit Kohlensäureestern sowie gegebenenfalls zweiwertigen Alkoholen umsetzt.

- Denkbar sind auch (Meth)acrylate oder Vinylether von Polycarbonatpolyolen, wie das Reaktionsprodukt aus einem der genannten Di-  
30 oder Polyole und einem Kohlensäureester sowie einem hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylat oder Vinylether.

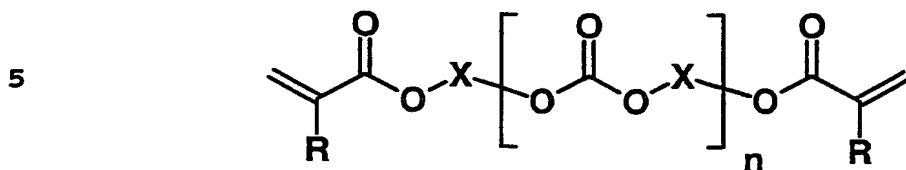
- Geeignete Kohlensäureester sind z.B. Ethylen-, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Kohlensäuredimethyl-, -diethyl- oder  
35 -dibutylester.

- Geeignete hydroxygruppenhaltige (Meth)acrylate sind beispielsweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentyl-  
40 glykolmono(meth)acrylat, Glycerinmono- und di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat sowie Pentaerythritmono-, -di- und -tri(meth)acrylat.

- Geeignete hydroxygruppenhaltige Vinylether sind z.B. 2-Hydroxyethylvinylether und 4-Hydroxybutylvinylether.  
45

## 15

Besonders bevorzugte Carbonat(meth)acrylate sind solche der Formel:



worin R für H oder CH<sub>3</sub>, X für eine C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> Alkylengruppe und n für  
10 eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 steht.

R steht vorzugsweise für H und X steht vorzugsweise für C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylen, beispielsweise 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen oder 1,6-Hexylen, besonders bevorzugt  
15 für C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylen. Ganz besonders bevorzugt steht X für C<sub>6</sub>-Alkylen.

Vorzugsweise handelt es sich um aliphatische Carbonat(meth)acrylate.

20

Weiterhin sind als strahlungshärtbare Verbindungen (A) auch (Meth)acrylate oder Vinylether von Poetherpolyolen einsetzbar. Dies können ein oder bevorzugt mehrwertige, im statistischen Mittel 2 bis 70, bevorzugt 2 bis 60 Polyalkylenoxideinheiten pro  
25 Molekül aufweisende Poetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind. Zur Herstellung dieser Poetheralkohole können beliebige ein- oder mehrwertige Alkohole als Startermoleküle eingesetzt werden.

30

Für die Alkoxylierung geeignete Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, *iso*-Butylenoxid und Vinyloxiran, die in beliebiger Reihenfolge oder auch als Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

35

Als Startermoleküle geeignet sind beispielsweise Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, Pentaerythrit, Glycerin, Ditrimehtylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbitol, Mannitol, Diglycerol, 1,2-Propan-  
40 diol, Ethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Neopentylglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol oder 1,4-Butandiol.

Vinylethergruppenhaltige Polyetheralkohole werden beispielsweise durch Umsetzung von Hydroxyalkylvinylethern mit Alkylenoxiden er-  
45 halten.

## 16

(Meth)acrylsäuregruppenhaltige Polyetheralkohole können beispielsweise durch Umesterung von (Meth)acrylsäureestern mit den Polyetheralkoholen, durch Veresterung der Polyetheralkohole mit (Meth)acrylsäure oder durch Einsatz von hydroxygruppenhaltigen (Meth)acrylaten wie oben unter b) beschrieben erhalten werden.

Bevorzugte Polyetheralkohole sind Polyethylenglykole mit einer Molmasse zwischen 106 und 2000, bevorzugt zwischen 106 und 898 besonders bevorzugt zwischen 238 und 678.

Weiterhin sind als Polyetheralkohole Poly-THF mit einer Molmasse zwischen 162 und 2000 sowie Poly-1,3-propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178 einsetzbar.

15

Weiterhin als Verbindungen (A) erfindungsgemäß verwendbar sind radikalisch vernetzbare Copolymerisate, die durch eine polymeranaloge Umsetzung modifiziert worden sind.

20 Solche polymeranalog modifizierten, radikalisch vernetzbaren Copolymerisate und Verfahren zu deren Herstellung sind beispielsweise beschrieben in DE-A 43 37 480, DE-A 43 37 481, DE-A 43 37 482 und WO 97/46594 sowie DE-A 100 166 52 und DE-A 100 166 53.

25 Erfindungsgemäß verwendbare polymeranalog modifizierte Copolymere können beispielsweise wie folgt in zwei Schritten hergestellt werden.

Zunächst wird in einer Copolymerisation aus den Monomeren (f1) bis (f3) ein Copolymerisat (F) hergestellt, das reaktive Gruppen trägt, über die es in einer anschließenden polymeranalogen Reaktion zu dem modifizierten Copolymer umgesetzt werden kann. Hierzu werden als Monomere (f1) und (f2) solche Monomere (f3) mit- verwendet, die neben der olefinischen Doppelbindung zusätzliche reaktive Gruppen tragen, die unter den Bedingungen der Copolymerisation inert sind. Die so erhaltenen Copolymerisate (F) werden in einem zweiten Schritt mit solchen Vinylverbindungen (G) umgesetzt, die zusätzlich noch Funktionalitäten aufweisen, die mit den reaktiven Gruppen des Copolymerisates (F) unter Ausbildung chemischer Bindungen reagieren.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der erfindungsgemäßen Polymerisate liegt beispielsweise zwischen 1500 und 10000, bevorzugt zwischen 1500 und 6000 und besonders bevorzugt zwischen 2000 und 4000.

## 17

Die Polydispersität  $M_w/M_n$ , der Quotient aus dem zahlenmittleren und dem gewichtsmittleren Molekulargewicht der Copolymerisate, stellt ein Maß für die Molekulargewichtsverteilung der Copolymerisate dar und hat im Idealfall den Wert 1, jedoch genügen für 5 die Praxis auch Werte unter 4,0, insbesondere unter 3,5.

Die Angaben zur Polydispersität sowie zum zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_n$  und  $M_w$  beziehen sich hier auf gelpermeationschromatographische Messungen, wobei Polystyrol 10 als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel verwendet wurde. Die Methode ist im Analytiker Taschenbuch Bd. 4, Seiten 433 bis 442, Berlin 1984 beschrieben.

Das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der 15 erfindungsgemäßen Copolymerisate werden durch die Polymerisationsbedingungen bei der Herstellung der Copolymerisate (F) bestimmt.

Die Bildung von Copolymerisaten (F) mit geringer Polydispersität 20 und niedrigem Molekulargewicht ist besonders begünstigt, wenn Reaktionstemperaturen von 140 bis 210, bevorzugt von 150 bis 180 und besonders bevorzugt von 150 bis 170°C sowie Reaktionszeiten von 2 bis 90 bevorzugt von 5 bis 25 und besonders bevorzugt von 10 bis 15 Minuten gewählt werden.

25 Falls Monomere oder Lösungsmittel mitverwendet werden, deren Siedepunkte unterhalb der Reaktionstemperatur liegen, ist die Reaktion zweckmäßigerweise unter Druck, vorzugsweise unter dem Eigendruck des Systems durchzuführen. Höhere Drücke als 30 bar sind in 30 der Regel jedoch nicht erforderlich.

Derartige Polymerisationsbedingungen lassen sich vor allem in einem Ringspalt-Dünnschichtreaktor mit Rückführungseinrichtung realisieren, da hier die exotherme Polymerisation wegen des günstigen 35 Verhältnisses von Wärmeaustauschfläche zu Reaktionsvolumen unter weitgehend isothermen Bedingungen durchführbar ist.

Copolymerisationen in Ringspalt-Dünnschichtreaktoren sind z.B. in der DE-A 4 203 277 und DE-A 4 203 278 beschrieben. Sie sind allgemein 40 gemein bekannt und können z.B. in der Art eines mit einem Rotor ausgestatteten Rohrreaktors ausgeführt werden und sind z.B. von der Fa. Buss SMS GmbH Verfahrenstechnik erhältlich. Sie sind vorzugsweise mit einer Vorrichtung ausgestattet, mit dem ein Teil des Produktes an den Reaktoreintritt zurückgeführt werden kann.

## 18

Andere Polymerisationsapparate, z.B. Rührkessel, kommen ebenfalls in Betracht, sofern für eine ausreichende Wärmeabfuhr gesorgt wird.

- 5 Man kann die Polymerisation in Substanz ausführen, jedoch ist die Lösungspolymerisation wegen der geringen Viskosität der entstehenden Polymerlösungen im allgemeinen zu bevorzugen. Die Menge der Lösungsmittel beträgt im allgemeinen 0 bis 30, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten
- 10 Monomeren.

- Als Lösungsmittel eignen sich alle Flüssigkeiten, die sich gegenüber den Reaktionspartnern inert verhalten, also beispielsweise Ether wie Ethylenglycolether und Ethylendiglycolether, Ester wie
- 15 Butylacetat und Ketone wie Methylamylketon. Besonders vorteilhaft werden regelnde Lösungsmittel verwendet wie Alkylaromaten, z.B. Toluol, Xylole und besonders Cumol und m-Xylol sowie aliphatische Alkohole, z.B. Isopropanol.

- 20 Es empfiehlt sich meistens, den Umsatz auf 50 bis 95, vorzugsweise 80 bis 90 mol-% zu begrenzen, da man auf diese Weise engere Molekulargewichtsverteilungen erzielt. Nicht umgesetzte Monomere sowie flüchtige Oligomere und das Lösungsmittel werden nach üblicher, z.B. destillativer Abtrennung vom Polymeren zweckmäßiger-
- 25 weise wieder in die Polymerisation zurückgeführt.

- Als Polymerisationsinitiatoren eignen sich vor allem solche radikalbildenden Verbindungen, deren Zerfallstemperatur bei 140 bis 200°C liegt, also beispielsweise Di-tert.-butylperoxid und
- 30 Dibenzoylperoxid.

Die Menge der Initiatoren beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5 mol-% der Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

35

- Bezüglich der stofflichen Zusammensetzung der Copolymerisate (F) ist zu betonen, daß es unabhängig von der Art des restlichen Molekülteils auf den verhältnismäßig hohen Anteil der Monomeren (f1) mit dem Methacryloylstrukturelement ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CO})-$ ) der
- 40 Methacrylsäure ankommt und daß es prinzipiell keine Rolle spielt, welchem Monomerentyp (f1) bis (f2) die Monomeren (f3) mit den funktionellen Gruppen angehören. Zum Monomerentyp (f1) zählen somit Monomere mit nicht-reaktionsfähigen Resten und solche vom Typ (f3). Im folgenden werden zunächst die erstgenannten Monomeren
- 45 und danach die Monomere (f3) mit den funktionellen Gruppen näher erläutert.

## 19

Bei den Monomere (f1) sind in erster Linie die C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylester der Methacrylsäure zu nennen, beispielsweise Ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und n-Butylmethacrylat sowie vor allem Methylmethacrylat.

5

Ferner kommen Methoxyethylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat und Benzylmethacrylat in Betracht.

Als Monomere (f2) kommen grundsätzlich alle radikalisch polymerisierbaren Monomeren in Betracht.

10

Von besonderer Bedeutung sind die Alkylester der Acrylsäure. Beispiele für weitere gut geeignete Monomeren dieser Art sind iso-, n- und tert-Butylacrylat.

15

Weiterhin kommen außer Styrol und 1-Methylstyrol beispielsweise 4-tert.-Butylstyrol und 2-Chlorstyrol besonders in Betracht.

Als weitere radikalisch polymerisierbare Monomere (f2) seien

20 Vinylether von C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettsäuren, wie vor allem Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, konjugierte Diene wie Butadien und Isopren, Vinylether von C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanolen, z.B. Vinyl-iso-butylether, Acrylnitril, Methacrylnitril und die C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylester der

25 Crotonsäure und der Maleinsäure genannt. Ferner sind heterocyclische Vinylverbindungen wie 2-Vinylpyridin und N-Vinylpyrrolidon geeignet.

Die Monomere (f3), die jeder der Klassen (f1) und (f2) angehören

30 können, tragen funktionelle Gruppen, durch die in einer Kondensations- oder Additionsreaktion mit einer eine komplementäre Gruppe tragenden Vinylverbindung (G) die gewünschte Funktionalisierung der Copolymerisate (F) zum erfindungsgemäßen Copolymerisat erfolgen kann. Solche funktionellen Gruppen sind z.B. die

35 Hydroxylgruppe, die Carbonamidgruppe, die Aminogruppe, die Carbonylgruppe in Aldehyd- oder Ketonfunktion, die Isocyanatgruppe und vor allem die Carboxylgruppe und die Epoxigruppe.

Entsprechende Monomere (f3) sind in erster Linie die relativ

40 preiswerten Verbindungen 2-Hydroxyethylacrylat und -methacrylat, Allylalkohol, 2-Aminoethylacrylat und -methacrylat, Acrolein, Methacrolein und Vinylethylketon, Acrylamid und Methacrylamid, Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat, Dimethyl-3-isopropenylbenzylisocyanat (TMI) und 4-Isocyanatostyrol sowie vor allem

45 Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und deren Anhydride sowie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.

## 20

Die Polymerisate (F) sind zu 50 bis 85 mol-%, bevorzugt 60 bis 85 mol-% aus einem oder mehreren der Monomeren (f1) und zu 15 bis 50 mol-%, bevorzugt 15 bis 40 mol-% aus einem oder mehreren der Monomere (f2) aufgebaut.

5

Der Anteil eines oder mehrerer der Monomere (f3) an der Gesamtmenge der Monomeren (f1) und (f2) beträgt 5 bis 50 mol-%, bevorzugt 15 bis 40 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 35 mol-%.

- 10 Bei Umsätzen von weniger als 100% wird die gewünschte Zusammensetzung des Polymerisates (F) selten der der eingesetzten Monomerenmischung entsprechen, weil die Monomeren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit polymerisieren. In solchen Fällen ist es erforderlich, den Anteil der jeweiligen Monomeren an dem
- 15 Monomerengemisch entsprechend ihrer Reaktionsgeschwindigkeit anzupassen. Diese Anpassung kann beispielsweise so erfolgen, daß man die Zusammensetzung der nicht umgesetzten abdestillierten Monomerenmischung analysiert und so auf die Zusammensetzung des Copolymerisates (F) zurückschließt. Grundsätzlich wird es
- 20 beispielsweise erforderlich sein, den Anteil der Methacrylsäurederivate relativ hoch zu wählen und den der sonstigen Monomeren zu erniedrigen.

- Demgemäß enthalten die Monomerenmischungen üblicherweise 60 bis
- 25 95 mol-%, bevorzugt 65 bis 90 mol-% eines oder mehrere der Monomeren (f1) und 5 bis 40 mol-%, bevorzugt 10 bis 35 mol-% eines oder mehrere der Monomeren (f2).

- Der Anteil eines oder mehrerer der Monomeren (f3) an der Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren (f1) und (f2) beträgt 5 bis
- 30 50 mol-%, bevorzugt 15 bis 40 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 35 mol-%.

- Vorzugsweise befreit man die Copolymerisate (F) im Anschluß an
- 35 ihre Herstellung z.B. destillativ vom Lösungsmittel und von überschüssigen Monomeren und entfernt die verbleibenden geringen Mengen an Restmonomeren und flüchtigen Oligomeren bei vermindertem Druck oder Durchleiten von Stickstoff durch die Schmelze.
- 40 Hierzu ist auf Grund der hohen Glasübergangstemperaturen der Polymerisate und der zum Teil hohen Siedepunkte der Monomere beispielsweise ein kontinuierlich betriebener Dünnschichtverdampfer besonders gut geeignet, in welchem das Copolymerisat vorzugsweise bei Temperaturen von 180 bis 220°C oberhalb der Poly-
- 45 merisationstemperatur entgast wird.

## 21

Um die radikalisch vernetzbaren modifizierten Polymerisate zu erhalten, werden die Polymerisate (F) in einer polymeranalogen Umsetzung derivatisiert. Sie werden dazu mit solchen funktionellen olefinisch ungesättigten Monomeren (G), im folgenden als Vinylmonomeren (G) bezeichnet, umgesetzt, deren funktionelle Gruppen sich zu denen im Polymerisat komplementär verhalten.

Als derartige funktionelle Gruppen tragende Vinylmonomere (G) kommen dieselben Verbindungen in Betracht wie die bereits genannten Monomeren (f3). Aus der Gruppe der Vinylmonomeren (f3) bzw. (G) kann nun ein komplementäres Paar ausgewählt werden, dessen funktionelle Gruppen in einer Kondensations- oder Additionsreaktion miteinander reagieren können. Der eine Partner wird bei der Copolymerisation zum Aufbau des Polymerisates (F) verwendet, der andere dient als Reaktand in der polymeranalogen Umsetzung.

Geeignet sind hier besonders Paare wie (Meth)acryloylisocyanat/Hydroxyalkyl(meth)acrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylat/(Meth)acrylsäureanhydrid und Hydroxyalkyl(meth)acrylat/(Meth)acryloylchlorid. Bevorzugt ist vor allem die Kombination Glycidylmethacrylat oder Glycidylacrylat mit Methacrylsäure oder Acrylsäure.

Eine weitere Möglichkeit, zu den radikalisch vernetzbaren Polymerisaten zu gelangen, besteht darin, die gegebenenfalls im Copolymerisat (F) enthaltenen Estergruppen partiell zu hydrolysieren und die entstandenen Carboxylgruppen anschließend mit Glycidylmethacrylsäureestern oder Glycidylacrylsäureestern umzusetzen.

Die polymeranaloge Umsetzung der Polymerisate (F) mit den hierzu komplementären monomeren funktionellen Vinylverbindungen (G) zu den radikalisch vernetzbaren, Vinylgruppen tragenden Polymerisaten erfolgt bei Reaktionstemperaturen von 70 bis 150 °C, bevorzugt 80 bis 150 °C, besonders bevorzugt 90-140°C und insbesondere 100-130 °C und Verweilzeiten von 3 bis 20 Minuten und einem Umsatz von 50 bis 100 %.

Besonders bevorzugt erfolgt die Reaktion in einem Reaktionsextruder.

Als Katalysatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Beschleunigung der Reaktion zwischen den komplementären Gruppen eingesetzt werden. Für das Reaktionspaar Epoxid/Carbonsäure sind beispielsweise Phosphine wie Triphenylphosphin sowie Amine wie Dimethylbenzylamin, Dimethylethanolamin und Tributylamin sowie Tetraalkylammoniumhalogenide und für das



## 22

Reaktionspaar Isocyanat/Alkohol beispielsweise Organozinnverbindungen geeignet.

Das Verhältnis an funktionellen Gruppen des Polymerisates (F) zu den funktionellen Vinylmonomeren (G) beträgt vorzugsweise 0,7 : 1 bis 1,3 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,2 : 1 und ganz besonders bevorzugt 1 : 1.

Ein Überschuß an funktionellen Gruppen am Polymerisat (F) kann der Abwandlung der Eigenschaften des vernetzten Polymeren dienen, etwa um es weniger elektrostatisch aufladbar zu machen. Solche freien Gruppen sind insbesondere die Carboxylgruppe, die Hydroxylgruppe und die Carbonamidgruppe.

Die im Überschuß eingesetzten oder nicht abreagierten Monomeren (G) werden üblicherweise, z.B. im Extruder, durch Entgasung wieder entfernt.

Um eine zu früh einsetzende thermische Vernetzung zu vermeiden, kann es sich empfehlen, den Polymerisaten (F) vor der polymeranalogen Umsetzung Inhibitoren in Mengen von 1 bis 5000 ppm, bevorzugt von 1 bis 1000 zuzusetzen. Geeignete Inhibitoren sind z.B. Phenylthiazine, sterisch gehinderte o-Phenole oder Halbether des Hydrochinons.

25

Das Copolymerisat (F) wird in Lösung oder Dispersion mit einem Feststoffgehalt von mindestens 60, bevorzugt 80 bis 90 Gew%, besonders bevorzugt frei von flüchtigen Bestandteilen eingesetzt.

Aufgrund der meist hohen Viskosität der Reaktionsmischungen und der erforderlichen kurzen Reaktionszeiten lassen sich die polymeranaloge Umsetzungen besonders günstig in einem Extruder, insbesondere in einem selbstreinigenden Mehrschneckenextruder durchführen.

35

Unter den polymeranalog modifizierten Copolymeren sind solche bevorzugt, die durch polymeranaloge Umsetzung von epoxygruppenhaltigen (Meth)acrylpolymerisaten (H) mit mindestens einer olefinisch ungesättigten, aliphatischen C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub>-Monocarbonsäure (J) erhältlich sind.

Als epoxidgruppenhaltige (Meth)acrylat-Copolymerisate (H) für die Herstellung der erfindungsgemäßen polymeranaloge Umsetzungsprodukte kommen insbesondere Copolymerisate von Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern in Frage, die 40 bis 95 Gew.-% Acrylester- und/oder Methacrylester und 5 bis 60 und insbesondere 10 bis 35 Gew.-% eines copolymerisierbaren olefinisch

## 23

ungesättigten Monomers mit einer Epoxidgruppe einpolymerisiert enthalten.

Geeignete Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind ins-

- 5 besondere Alkylester mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylate und -methacrylate, wie n-Butylacrylat und n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und n-Decylacrylat.

10

Die Copolymerisate können aber auch andere copolymerisierbare olefinisch ungesättigte Monomere z.B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril oder Methacrylnitril, Vinylether oder Vinylester wie Vinylacetat einpolymerisiert enthalten, soweit die anderen Mono-

- 15 meren keine funktionellen Gruppen enthalten, die die polymer-analoge Umsetzung zwischen den Epoxy- und Carboxylgruppen wesentlich beeinträchtigen. Beispiele geeigneter Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere mit einer Epoxidgruppe sind insbesondere olefinisch ungesättigte Glycidylester und -ether wie
- 20 Allylglycidylether, Glycidylcrotonat, und bevorzugt Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat.

Durch eine geeignete Auswahl von "harte" Homopolymerisate

( $T_g > 20^\circ\text{C}$ ) und "weiche" ( $T_g < 0^\circ\text{C}$ ) Homopolymerisate bildenden Mo-

- 25 nomeren und der Molekulargewichtsbereiche sowie der Polydispersität  $M_w/M_n$  lassen sich in an sich bekannter Weise für den Verwendungszweck der polymeranalogen Umsetzungsprodukte geeignete Copolymerisate (H) herstellen.

- 30 Geeignete harte und weiche Homopolymerisate bildende Monomere sind z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol.A21, S.169 (1992) beschrieben.

Bevorzugt weisen die Copolymerisate (H) ein durchschnittliches

- 35 Molekulargewicht  $M_n$  von ca. 1500 bis 10000 und insbesondere ca. 1500 bis 6000 und eine Polydispersität  $M_w/M_n$  von kleiner als 4 und insbesondere kleiner als 3 auf.

Die Herstellung solcher Copolymerisate (H) ist an sich bekannt

- 40 (vgl. z.B. EP-B 156 170 oder DE-A 43 37 481) und erfolgt bevorzugt durch radikalische Copolymerisation in Substanz oder Lösung bei Temperaturen oberhalb von  $150^\circ\text{C}$  in kurzer Polymerisationszeit ( $< 90$ , bevorzugt  $< 25$  Minuten) bis zu einem Umsatz von ca. 80 bis 90% und anschließender Entgasung des Copolymerisats (H).

45

Carbonsäuregruppen enthaltende Monomere (J) für die polymeranaloge Umsetzung sind olefinisch ungesättigte aliphatische C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und/oder Alkylmonoester von olefinisch ungesättigten aliphatischen C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylmonoester der Malein- oder Fumarsäure. Bevorzugt ist die Umsetzung der Copolymerisate (H) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

Zur Vermeidung der Entstehung von Vernetzungen und zur Erzielung eines hohen Umsetzungsgrades der Epoxidgruppen des Copolymerisats (H) bei der polymeranalogen Umsetzung hat es sich als wesentlich erwiesen, das Copolymerisat (H) mit einem deutlichen molaren Überschuß der Carboxylgruppen des Monomeren (J) im Verhältnis zu der Menge der Epoxidgruppen des Copolymerisats (H) umzusetzen. So wird das Copolymerisat mit 1,5 bis 3 und bevorzugt mit 2 bis 3 Äquivalenten, bezogen auf die Menge der Epoxidgruppen des Copolymerisats (H), der ungesättigten Carbonsäure (J) umgesetzt.

Zur Erzielung eines hohen Umsetzungsgrades der Epoxidgruppen des Copolymerisats (H) von mindestens 80% und bevorzugt mindestens 90 bis 95% können bei der polymeranalogen Umsetzung als Reaktionsbeschleuniger der Epoxid-Carbonsäure-Reaktion ein Tetraalkylammoniumhalogenid, insbesondere ein Bromid oder ein Chlorid verwendet werden, wobei die Alkylgruppe im Ammoniumsalz im allgemeinen jeweils 1 bis 10 C-Atome enthält. Bevorzugt sind Tetraalkylammoniumhalogenide, deren Alkylgruppen jeweils 4 bis 8 C-Atome enthalten. Als sehr geeignet hat sich das Tetra-n-butylammoniumbromid als Reaktionsbeschleuniger erwiesen. Die Menge des zugegebenen Tetraalkylammoniumhalogenids kann im allgemeinen 0,1 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% betragen, bezogen auf das Copolymerisat (H).

Die polymeranaloge Umsetzung erfolgt üblicherweise in hochkonzentrierter Lösung mit einem Feststoffgehalt an Copolymerisat (H) von mindestens 60% und insbesondere mindestens 70%, bevorzugt aber im wesentlichen lösungsmittelfrei oder in Substanz bei einer Temperatur von 100 bis 150°C und bevorzugt bei 120 bis 150°C unter wirksamer Durchmischung der Reaktanden. Die Umsetzung wird im allgemeinen beendet, wenn ein Umsetzungsgrad der Epoxidgruppen des Copolymerisats (H) von mindestens 80%, bevorzugt von mindestens 90 bis 98 % erreicht ist. Bevorzugt beträgt die Reaktionszeit weniger als 30 Minuten.

Die polymeranaloge Umsetzung kann in bekannten Reaktoren wie z.B. Rührkesseln erfolgen. Den Reaktoren können mit Vorteil auch Mischernachgeschaltet sein, wodurch eine weitere Erhöhung des Um-

setzungsgrades der Epoxidgruppen des Copolymerisats erreicht werden kann.

Zweckmäßig ist ferner, den Reaktoren für die Umsetzung der Monomeren (J) mit dem Copolymerisat (H) Reaktoren nachzuschalten, in denen das Reaktionsprodukt durch Anlegen eines Unterdrucks von flüchtigen Bestandteilen weitgehend befreit werden kann.

Bevorzugt wird die polymeranaloge Umsetzung in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor im wesentlichen lösungsmittelfrei durchgeführt, wobei die mittlere Verweilzeit insbesondere 12 bis 30 und bevorzugt 12 bis 20 Minuten beträgt. Als besonders vorteilhaft hat es sich bei der hohen Viskosität der Reaktionsmischung erwiesen, als Reaktoren Extruder und insbesondere Mehrschneckenextruder zu verwenden, die eine sehr gute Durchmischung des Reaktionsgemisches bei der Reaktionstemperatur in sehr kurzer Zeit gestatten, wobei eine Extrudertemperatur von 100 bis 150 und bevorzugt von 120 bis 150°C sich als vorteilhaft erwiesen hat. Eine Übersicht über Bauformen kontinuierlicher Reaktoren und Kriterien für deren Auswahl geben z.B. H.Thiele und H.D.Zettler "Kontinuierliche Reaktionsmaschinen" in "Polymerreaktionen und reaktives Aufbereiten in kontinuierlichen Maschinen", VDI-Verlag, Düsseldorf 1988, sowie H.Herrmann "Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1972. Sehr geeignet für die polymeranaloge Umsetzung der Copolymerisate (H) in Substanz mit den reaktiven Monomeren sind Mehrschneckenextruder und insbesondere zweiwellige Schneckenmaschinen mit gleichlaufenden Schneckenwellen wie die zweiwelligen ZSK-Schneckenextruder der Fa. Werner & Pfleiderer. So lassen sich in entsprechenden Extrudern nach einer ersten Eingabe- und Förderzone in einer 2. Zone des Extruders das auf etwa Reaktionstemperatur erhitzte und aufgeschmolzene Copolymerisat (H) mit dem reaktiven Monomeren (J) und dem zugesetzten Reaktionsbeschleuniger vermischen. In einer 3. Zone des Extruders oder in einem nachgeschalteten 2. Extruder, wie einem gleichsinnig drehendem Zweischneckenextruder (z.B. der Type ZSK 58 der Fa. Werner & Pfleiderer) wird dann vorteilhaft die umgesetzte Masse entgast, d.h. durch Anlegen eines Unterdruckes von flüchtigen Bestandteilen weitgehend befreit, wobei je nach angelegtem Unterdruck die Temperatur in der Entgasungszone gleich oder verschieden von der Reaktionstemperatur sein kann. Danach wird die im allgemeinen geschmolzene Masse ausgetragen. Es kann sich dann z.B. eine Weiterverarbeitung zu Pulvern geeigneter Teilchendurchmesser anschließen.

## 26

Die Umsetzungsprodukte haben insbesondere Glasktemperaturen im Bereich von -20 bis +70°C und sind gut verfilmbar.

Besonders bevorzugt als Verbindungen (A) sind Urethan- oder  
5 Carbonat(meth)acrylate oder -vinylether oder polymeranalog modifizierte, radikalisch vernetzbare Copolymerisate, insbesondere Urethan(meth)acrylate oder polymeranalog modifizierte, radikalisch vernetzbare Copolymerisate.

10 Verbindungen (A) werden oft im Gemisch mit Verbindungen (B), welche als Reaktivverdünner dienen, verwendet.

Als Reaktivverdünner (Verbindungen (B)) kommen strahlungshärtbare, radikalisch oder kationisch polymerisierbare Verbindungen

15 mit nur einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe in Betracht.

Genannt seien z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen ent-

20 haltenden Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinyl-ether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

25 Der Begriff (Meth)acrylsäure wird im Rahmen dieser Schrift für Acrylsäure und Methacrylsäure verwendet.

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butyl-  
30 acrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

35 Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise  
40 Styrol in Betracht.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Geeignete Vinylether sind z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutyl-  
45 ether, Vinylhexylether und Vinyloctylether.

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und einer oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

5 Weiterhin sind N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon sowie N-Vinylcaprolactam einsetzbar.

Als Photoinitiatoren (C) können dem Fachmann bekannte Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. solche in "Advances in Polymer  
10 Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 oder in K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London, genannten.

15 In Betracht kommen z.B. Mono- oder Bisacylphosphinoxide Irgacure 819 (Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid), wie sie z.B. in EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 18 720, EP-A 495 751 oder EP-A 615 980 beschrieben sind, beispielsweise 2,4,6-Trimethyl-  
20 benzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin® TPO), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat, Benzophenone, Hydroxyacetophenone, Phenylglyoxylsäure und ihre Derivate oder Gemische dieser Photoinitiatoren. Als Beispiele seien genannt Benzophenon, Acetophenon, Acetonaphthochinon, Methylethylketon, Valerophenon, Hexa-  
25 nophenon,  $\alpha$ -Phenylbutyrophenon, p-Morpholinopropiophenon, Dibenzosuberone, 4-Morpholinobenzophenon, 4-Morpholinodeoxybenzoin, p-Diacetylbenzol, 4-Aminobenzophenon, 4'-Methoxyacetophenon,  $\beta$ -Methylanthrachinon, tert-Butylanthrachinon, Anthrachinoncarbonylsäureester, Benzaldehyd,  $\alpha$ -Tetralon, 9-Acetylphenanthren, 2-Ace-  
30 tylphenanthren, 10-Thioxanthenon, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetylindol, 9-Fluorenon, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Di-iso-propylthioxanthon, 2,4-Dichlorthioxanthon, Benzoin, Benzoin-iso-butylether, Chloroxanthenon, Benzoin-tetra-  
35 hydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoin-ethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-iso-propylether, 7-H-Benzoin-methylether, Benz[de]anthracen-7-on, 1-Naphthaldehyd, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, 1-Acetonaphthon, 2-Acetonaphthon, 1-Benzoylcyclo-  
40 hexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon, 1-Hydroxyacetophenon, Acetophenondimethylketal, o-Methoxybenzophenon, Triphenylphosphin, Tri-o-Tolylphosphin, Benz[a]anthracen-7,12-dion, 2,2-Diethoxyacetophenon,  
45 Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinone wie 2-Methyl-

## 28

anthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-tert-Butylanthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Amylanthrachinon und 2,3-Butandion.

Geeignet sind auch nicht- oder wenig vergilbende Photoinitiatoren  
5 vom Phenylglyoxalsäureestertyp, wie in DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 oder WO 98/33761 beschrieben.

Unter den genannten Photoinitiatoren sind Phosphinoxide,  $\alpha$ -Hydroxyketone und Benzophenone bevorzugt.

10

Insbesondere können auch Gemische verschiedener Photoinitiatoren verwendet werden.

Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination mit einem  
15 Photopolymerisationspromotor, z.B. vom Benzoesäure-, Amin- oder ähnlichem Typ verwendet werden.

Als weitere lacktypische Additive (D) können beispielsweise Antioxidantien, Oxidationsinhibitoren, Stabilisatoren, Aktivatoren  
20 (Beschleuniger), Füllmittel, Pigmente, Farbstoffe, Entgasungsmittel, Glanzmittel, antistatische Agentien, Flammenschutzmittel, Verdicker, thixotrope Agentien, Verlaufshilfsmittel, Bindemittel, Antischaummittel, Duftstoffe, oberflächenaktive Agentien, Viskositätsmodifikatoren, Weichmacher, Plastifizierer, klebrigmachende  
25 Harze (Tackifier), Chelatbildner oder Verträglichkeitsmittel (compatibilizer, siehe unten) verwendet werden.

Als Beschleuniger für die thermische Nachhärtung kann z.B. Zinn-octoat, Zinkoctoat, Dibutylzinnlaureat oder Diaza[2.2.2]bicyclooctan verwendet werden.  
30

Weiterhin können ein oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare Initiatoren zugesetzt werden, z.B. Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Azobis-iso-butyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-iso-propylpercarbonat, tert-Butylperoktoat oder Benzpinakol, sowie beispielsweise solche thermisch aktivierbare Initiatoren, die eine Halbwertszeit bei 80°C von mehr als 100 Stunden aufweisen, wie Di-t-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicumylperoxid, t-Butylperbenzoat, silylierte Pinakole, die z. B. unter dem Handelsnamen ADDID 600 der Firma Wacker kommerziell erhältlich sind oder Hydroxylgruppen-haltige Amin-N-Oxide, wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl etc.  
40

45

## 29

Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren sind in "Polymer Handbook", 2. Aufl., Wiley & Sons, New York beschrieben.

Als Verdicker kommen neben radikalisch (co)polymerisierten

- 5 (Co)Polymerisaten, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxymethylcellulose oder Bentonit in Betracht.

Als Chelatbildner können z.B. Ethylendiaminessigsäure und deren Salze sowie  $\beta$ -Diketone verwendet werden.

10

Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc.

15

Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin® -Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern,

- 20 beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen festen Komponenten, eingesetzt.

Weiterhin geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise N-Oxyle, wie z.B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl,

- 30 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4,4',4''-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)-phosphit oder 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl, Phenole und Naphthole, wie z.B. p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol,
- 35 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-Methyl-2,6-tert.-Butylphenol (2,6-tert.-Butyl-p-Kresol) oder 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Chinone, wie z.B. Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, aromatische Amine, wie z.B. N,N-Diphenylamin, N-Nitroso-diphenylamin, Phenylendiamine, wie z.B. N,N'-Dialkyl-para-phenylen-
- 40 diamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatome bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, Hydroxylamine, wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, Harnstoffderivate, wie z.B. Harnstoff oder Thioharnstoff, phosphorhaltige Verbindungen,
- 45 wie z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphos-



phit oder schwefelhaltige Verbindungen, wie z.B. Diphenylsulfid oder Phenothiazin.

Typische Zusammensetzungen für (I) sind beispielsweise

- 5
- (A) 40 - 100 Gew%, bevorzugt 50 - 90, besonders bevorzugt 60 - 90 und insbesondere 60 - 80 Gew%,
  - (B) 0 - 60 Gew%, bevorzugt 5 - 50, besonders bevorzugt 6 - 40 und insbesondere 10 - 30 Gew%,
  - 10 (C) 0 - 20 Gew%, bevorzugt 0,5 - 15, besonders bevorzugt 1 - 10 und insbesondere 2 - 5 Gew% sowie
  - (D) 0 - 50 Gew%, bevorzugt 2 - 40, besonders bevorzugt 3 - 30 und insbesondere 5 - 20 Gew%,

- 15 mit der Maßgabe, daß (A), (B), (C) und (D) zusammen 100 Gew% ergeben.

Bei besonders bevorzugten strahlungshärtbaren Massen besteht die Verbindung (A) zu 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge  
20 der Verbindung (A), aus Urethan(meth)acrylat(en), polymeranalog modifizierten Copolymeren, Epoxyacrylaten, Polyetheracrylaten oder Polyesteracrylaten.

Als Haftklebstoffe (II) sind solche geeignet, die mischbar mit  
25 den strahlungshärtbaren Zusammensetzungen (I) sind. Mischbar bedeutet hierbei, bei der Härtungstemperatur im Bereich der Zusammensetzung von (I) und (II) (s.u.) vollständig miteinander mischbar. Dies umfaßt sowohl eine vollständige Löslichkeit des Haftklebstoffes (II) in der strahlungshärtbaren Masse (I), als  
30 auch Systeme, in denen eine Mischungslücke auftritt, bevorzugt sind die Haftklebstoffe (II) in (I) löslich.

Es werden bevorzugt solche Klebstoffe nicht verwendet, die eine zusätzliche Verbindung als Härterkomponente erfordern. Dies kön-  
35 nen beispielsweise Polyepoxidverbindungen sein, z.B. Polyepoxidverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 2000 g/mol, insbesondere Polyepoxidverbindungen mit einem Epoxidwert von 1 bis 15.

40 Die Härtungstemperatur der Haftklebstoffe (II) liegt oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Bindemittels (A) sowie des gegebenenfalls als Rektivverdünner verwendeten (B), beispielsweise ist sie mindestens 20 °C höher, bevorzugt mindestens 30 °C und besonders bevorzugt mindestens 50 °C höher. Die Obergrenze der Här-  
45 tungstemperatur ist durch die Thermostabilität des Untergrundes der Beschichtung gegeben.

## 31

Typische Härtungstemperaturen liegen bei 40 - 120 °C, bevorzugt 50 - 110 °C und besonders bevorzugt 60 - 100 °C.

- 5 Im Verlauf des Härtungsprozesses kann die Temperatur gleichbleiben oder angehoben werden.

Die Härtungsdauer liegt in der Regel zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden, beispielsweise von 1 Minute bis 5 Stunden,  
10 bevorzugt 2 Minuten bis 3 Stunden, besonders bevorzugt 5 Minuten bis 2 Stunden und insbesondere von 10 Minuten bis 1 Stunde.

Besonders als Haftklebstoffe (II) geeignet sind solche, die mindestens eine durch aktive Energiestrahlung vernetzbare Klebstoff-  
15 zusammensetzung enthalten.

Haftklebstoffe sind laut Definition des "CD Römpf Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995" viskoelastische Klebstoffe, die in lösungsmittelfreier Form bei  
20 Raumtemperatur permanent klebrig und klebfähig bleiben und bei geringer Substratspezifität bei leichtem Anpreßdruck sofort auf fast allen Substraten haften. Eine ähnliche Definition wird in "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", Donatas Satas (ed), 1999, Kapitel 1 gegeben. Typische Substrate für Haft-  
25 klebstoffe sind Glas, Kunststoffe oder Metalle.

Unter den Haftklebern besonders geeignet sind solche Klebstoffe, die bei Raumtemperatur eine permanente Klebrigkeit aufweisen, z.B. eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  oberhalb von -60 °C, bevor-  
30 zugt von -60°C bis -10°C aufweisen.

Die Glasübertragungstemperatur läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (DSC-Methode, siehe z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint  
35 temperature") bestimmen.

Denkbar ist neben den erfindungsgemäßen Haftklebstoffen auch die Verwendung von allgemein bekannten strukturellen Klebstoffen, wie Urethanen, Epoxyklebstoffen oder Phenol-Formaldehydharzen.  
40

Unter den Haftklebern sind die Acrylatklebstoffe bevorzugt. Dies sind Klebstoffe auf Basis von Acryl-Monomeren, insbesondere von Acryl- und Methacrylsäureestern. Dabei handelt es sich um Lösungen beziehungsweise Dispersionen von Polyacrylaten oder Polymethacrylaten. Vielfach handelt es sich um auf Ethyl- und/oder  
45 Butylacrylat basierende (Co)Polymere, deren Eigenschaften, z.B. Härte und Elastizität, über die Mitverwendung geeigneter Comono-

## 32

meren, z.B. Methacrylaten, bei der Polymerisation gezielt einstellbar sind und die zusätzliche funktionelle Gruppen (Carboxy-, Hydroxy-Gruppen) zur Verbesserung der Hafteigenschaften enthalten können.

5

(Meth)acrylatklebstoffe sind z.B. in G. Auchter, O. Aydin, A. Zettl, D. Satas, "Acrylic Adhesives", Kapitel 19 des "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", Donatas Satas (ed), 1999, beschrieben.

10

Diese setzen sich in der Regel folgendermaßen zusammen:

Hauptmonomer 50 - 98 Gew%

15 Nebenmonomer 10 - 40 Gew%

Funktionalisiertes Monomer 0,5 - 20 Gew%.

Darin sind Hauptmonomere beispielsweise (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäure-n-propylester, (Meth)acrylsäure-n-butylester, (Meth)acrylsäure-iso-butylester, (Meth)acrylsäure-sek-butylester, (Meth)acrylsäure-n-pentylester, (Meth)acrylsäure-iso-pentylester, (Meth)acrylsäure-2-methyl-butylester, (Meth)acrylsäureamylester, (Meth)acrylsäure-n-hexylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylbutylester, (Meth)acrylsäure-pentylester, (Meth)acrylsäure-n-heptylester, (Meth)acrylsäure-n-octylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, (Meth)acrylsäure-n-decylester, (Meth)acrylsäureundecylester, (Meth)acrylsäure-n-dodecylester, (Meth)acrylsäure-2-methoxyethylester, (Meth)acrylsäure-2-ethoxyethylester, (Meth)acrylsäure-4-methoxybutylester, (Meth)acrylsäure-2-(2'-methoxyethoxy-)ethylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxyethylester, (Meth)acrylsäure-2-hydroxypropylester, (Meth)acrylsäure-3-hydroxypropylester, (Meth)acrylsäure-4-hydroxybutylester, Ethylenglykol(meth)acrylat, Propylenglykol(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,2-Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolathantri(meth)acrylat, Pentaerythritoltri- und -tetra(meth)acrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Methylvinylketon, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Propylvinylether, iso-Propylvinylether, n-Butylvinylether, sek-Butylvinylether, iso-Butylvinylether, tert-Butylvinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, n-Octylvinylether, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, iso-Buten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclododecen, Butadien, Isopren, Chloropren, Styrol,

## 33

$\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, tert.-Butylstyrol sowie Gemische davon.

Als Nebenmonomere geeignet sind z.B.

5

- (Meth)acrylsäure-iso-bornylester, (Meth)acrylsäuretridecylester, (Meth)acrylsäurelaurylester, (Meth)acrylsäurestearylester, (Meth)acrylsäure-10-cyclohexylundecylester, (Meth)acrylsäure-2-cyanethylester, (Meth)acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, (Meth)acrylsäureglycidylester, (Meth)acrylsäure-3-(trimethoxysilyl)propylester, (Meth)acrylsäure-2-(trimethoxysilyl)ethylester, N-(2-Hydroxyethyl)(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-tert.-Butyl(meth)acrylamid, N-Octyl(meth)acrylamid, Acrolein, (Meth)acrylnitril, Fumarsäuredi-iso-propylester, Fumarsäuredi-n-butylester, Fumarsäuredi-sek-butylester, Fumarsäurediamylester, Fumarsäuredi-2-ethylbutylester, Fumarsäuredi-n-octylester, Fumarsäuredi-2-ethylhexylester, Fumarsäuredidodecylester, Bis-(2-hydroxyethyl)-fumarat, Maleinsäuredi-butylester, Maleinsäuredi-2-ethylhexylester, Maleinsäuredi-(2-hydroxyethyl)ester, Maleinsäurenitril, Maleinsäuredinitril, Vinylvalerat, Divinylether, 2-Chlorethylvinylether,  $\alpha$ -Propiolacton,  $\delta$ -Valerolacton,  $\epsilon$ -Caprolacton, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure sowie Gemische davon.

25

- Funktionalisierte Monomere sind beispielsweise solche, die Carboxyl-, Hydroxyl-, Epoxy-, Allyl-, Carbonsäureamid-, Amin-, Isocyanat-, Hydroxymethyl-, Methoxymethyl- oder Silyloxygruppen tragen. Dies können beispielsweise sein (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureformal, (Meth)acrylsäurehydroxymethylester, (Meth)acrylsäurebenzophenonglycidylester, (Meth)acrylsäure-2-sulfoethylester, (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, Fumarsäure, Fumarsäuremono-iso-propylester, Fumarsäuremono-n-hexylester, Fumarsäureamid, Fumarsäurediamid, Fumarsäurenitril, Fumarsäuredinitril, Crotonsäure, Crotonsäureglycidylester, Itaconsäure, Itaconsäurehalbester, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäure, Citraconsäurehalbester, Citraconsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureamid, Maleinsäurediamid, N-Methylolmaleinsäureamid, Vinylsuccinimid, Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, Natriumvinylsulfonat, Tetraallyloxyethan, Diallylphthalat, Diallylsuccinat, Tetraallylethan, Tetraallyloxysilan, Allylglycidylether, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Diketen, monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren wasserlöslichen Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze

## 34

wie beispielsweise: Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, Maleinsäure sowie Gemische davon.

5

Das gewichtsmittlere Molgewicht der Acrylathafthabstoffe, gegebenenfalls vor einer weiteren Vernetzung, (bestimmt durch Gel-permeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel) liegt beispielsweise zwischen

10 200000 und 1500000 g/mol, bevorzugt zwischen 250000 und 1200000, besonders bevorzugt zwischen 300000 und 900000.

Der Gelgehalt, d.h. der bei 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur unter THF lösliche Anteil eines Klebefilms, liegt zwischen 30  
15 bis 70, bevorzugt zwischen 30 und 60 und besonders bevorzugt zwischen 40 und 60 Gew%.

Die Glasübergangstemperaturen des Acrylatklebstoffes, gemessen nach der DSC-Methode, liegt zwischen -60 und -10 °C, bevorzugt  
20 zwischen -55 und -20 °C und besonders bevorzugt zwischen -55 und -30 °C.

Erfindungsgemäß insbesondere als Haftklebstoffe (II) geeignet sind strahlungsvernetzbar Klebstoffe.

25

Dabei handelt es sich um Klebstoffe, die durch aktive Energieeinstrahlung vernetzbar sind. Diese Klebstoffe enthalten in der Regel Poly(meth)acrylat, bevorzugt Polyacrylat, gegebenenfalls in Kombination mit aliphatischen oder aromatischen Epoxyharzen, Urethanen, Polyestern oder Polyethern. Bevorzugt werden Epoxyharze,  
30 aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatisch-aromatische Urethane eingesetzt.

Die Vernetzung erfolgt durch aktive Energieeinstrahlung, es kann  
35 aber auch über einen zweiten Härtungsmechanismus oder weitere Härtungsmechanismen vernetzt werden (Dual Cure), z.B. durch Feuchtigkeit, Oxidation oder Wärmeeinwirkung, bevorzugt durch Wärme, z.B. bei der angegebenen Härtungstemperatur.

40 Zur Verringerung der Viskosität können diesen Klebstoffe Reaktivverdünner, wie z.B. die unter (B) aufgeführten Verbindungen beigemischt werden.

45

## 35

Weiterhin können vernetzende Monomere beigemischt werden, z.B. 1,3-Butylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantriacrylat oder Pentaerythritoltetraacrylat.

5

Zur Vernetzung durch UV-Licht kann ein Photoinitiator zugesetzt werden, z.B. die unter (C) beschriebenen Verbindungen.

Der Photoinitiator kann aber auch an das Poly(meth)acrylat gebunden sein. Bei dem Photoinitiator kann es sich dann z.B. um cyclische Imidstrukturen, z.B. Maleinimid oder Maleinimidderrivate, Benzo- oder Acetophenongruppen handeln. Letztere sind z.B. in der EP-B1 377 199, Seite 3, Zeile 14 bis Seite 13, Zeile 45, sowie in der EP-A 395 987, Seite 3, Zeile 24 bis Seite 5, Zeile 42 beschrieben und seien hiermit durch Referenznahme eingefügt.

Insbesondere geeignet sind die UV-Acrylate acResin® A 203 UV und acResin® A 258 UV der BASF AG.

20 Durch Bestrahlung mit energiereichem Licht, insbesondere UV-Licht bewirkt der Photoinitiator eine Vernetzung des Poly(meth)acrylats, vorzugsweise durch eine chemische Propfreaktion des Photoinitiators mit einer räumlich benachbarten Polymerkette. Insbesondere kann die Vernetzung durch Einschub einer Carbonylgruppe des Photoinitiators in eine benachbarte C-H-Bindung unter Ausbildung einer -C-C-O-H Gruppierung erfolgen.

Dem Poly(meth)acrylat kann vorzugsweise 0,0001 bis 1 mol, besonders bevorzugt 0,0002 bis 0,1, ganz besonders bevorzugt 0,0003 bis 0,01 mol mindestens eines Photoinitiators (C) zugesetzt werden, bzw. das Poly(meth)acrylat enthält diese Mengen in Form einer als Photoinitiator wirksamen, an das Poly(meth)acrylat gebundenen Molekülgruppe. Die Angaben sind auf 100 g Poly(meth)acrylat bezogen.

35

Beim Photoinitiator handelt es sich bevorzugt um Acetophenon, Benzophenon, Benzoinether, Benzoyldialkylketole oder deren Derivate.

40 Bevorzugt ist der Photoinitiator an das Poly(meth)acrylat gebunden.

Besonders bevorzugt handelt es sich um einen Photoinitiator, welcher durch radikalische Copolymerisation in die Polymerkette eingebaut ist. Vorzugsweise enthält der Photoinitiator dazu eine Acryl-, Methacryl- oder Vinylethergruppe.

## 36

Geeignete copolymerisierbare Photoinitiatoren sind Acetophenon- oder Benzophenonderivate, welche mindestens eine, vorzugsweise eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten. Bei der ethylenisch ungesättigten Gruppe handelt es sich vorzugsweise um 5 eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt an den Phenylring des Acetophenon- oder Benzophenonderivats gebunden sein. Im allgemeinen befindet sich zwischen Phenylring und ethylenisch 10 ungesättigter Gruppe eine Spacergruppe (Abstandshalter).

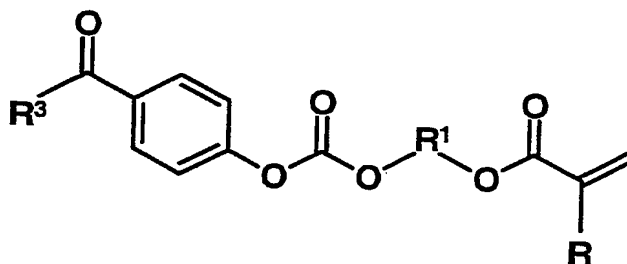
Die Spacergruppe kann z.B. bis 100 C-Atome enthalten.

Geeignete Acetophenon- oder Benzophenonderivate sind z.B. in 15 EP-A-346 734, Seite 3, Zeile 8 bis Seite 6, Zeile 50, DE-A-4 037 079, Seite 3, Zeile 46 bis Seite 6, Zeile 45 und DE-A- 3 844 444 Seite 5, Zeile 52 bis Seite 16, Zeile 56 beschrieben und sind durch diesen Verweis auch in der vorliegenden Anmeldung offenbart.

20

Bevorzugte Acetophenon- und Benzophenonderivate sind solche der Formel

25



30

worin R¹ für einen organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, R für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und R³ für eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe steht.

35 R¹ steht besonders bevorzugt für eine Alkylengruppe, insbesondere für eine C₂-C₈-Alkylengruppe.

Die Glasübertragungstemperatur (T<sub>g</sub>) nach der DSC-Methode des strahlungsvernetzbaren Polyacrylats beziehungsweise der strahlungsvernetzbaren Klebstoffzusammensetzung beträgt vorzugsweise 40 -60 bis +10°C, besonders bevorzugt -55 bis 0°C, ganz besonders bevorzugt -55 bis -10°C.

Die erfindungsgemäß verwendbaren strahlungsvernetzbaren oder 45 strahlungsunabhängigen Polyacrylate können typischerweise bei einer Temperatur von 20 bis 130 °C verarbeitet werden.

## 37

Die dynamische Viskosität bei dieser Temperatur beträgt in der Regel von 1 bis 100 Pas, bevorzugt von 5 bis 80, besonders bevorzugt von 10 bis 60 und insbesondere von 20 bis 60 Pas.

- 5 Das gewichtsmittlere Molgewicht der strahlungsvernetzbaren Acrylathafthftklebstoffe, gegebenenfalls vor einer weiteren Vernetzung, (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel) liegt beispielsweise zwischen 200000 und 1500000 g/mol, bevorzugt zwischen 250000 und 1200000, besonders bevorzugt zwischen 300000 und 900000.

- Der Gelgehalt, d.h. der bei 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur unter THF lösliche Anteil eines Klebefilms, liegt zwischen 30 bis 70, bevorzugt zwischen 30 und 60 und besonders bevorzugt zwischen 40 und 60 Gew%.

- Die strahlungsvernetzbaren Klebstoffe weisen in der Regel einen Wellenlängenbereich mit mindestens einem Absorptionsmaximum auf, bei dem Bestrahlung in diesem Wellenlängenbereich zu einem erhöhten Anteil vernetzten Produktes führt. Dieses Absorptionsmaximum ist im Rahmen fachüblicher Versuche durch Bestrahlung in den einzelnen Absorptionsmaxima mit unterschiedlicher Strahlungsdosis und Messung der Produkteigenschaften leicht zu ermitteln. Ein solches Vorgehen ist beispielsweise beschrieben in K.-H. Schumacher, U. Düsterwald, B. Meyer-Roscher, "UV-vernetzbare Acrylatklebstoffe", Vortrag beim VIII. Klebebandforum, München, 1998.

- Die erfindungsgemäß verwendbaren, strahlungsvernetzbaren Polyacrylate vernetzen bei Bestrahlung mit Strahlung einer Wellenlänge bis zu 300 nm, bevorzugt im UV-C-Bereich bei Wellenlängen zwischen 150 und 260 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 260 nm und insbesondere von 250 bis 260 nm.

- Die Strahlungsdosis in diesem Bereich sollte mindestens 1 mJ/cm<sup>2</sup> betragen, bevorzugt mindestens 5, besonders bevorzugt mindestens 10 und insbesondere mindestens 20 mJ/cm<sup>2</sup>.

- Die strahlungsvernetzbaren Klebstoffe können mit anderen Harzen versetzt werden, die die Klebrigkeit erhöhen (Tackifier). Dies können beispielsweise die oben genannten Haftkleber sein, sofern diese nicht im selben UV-Bereich absorbieren, die zur Vernetzung des strahlungsvernetzbaren Klebstoffes nötig ist, beispielsweise Harzsäure, hydratisierte, veresterte oder teilveresterte Kolophoniumharze (Rosine), wie z.B. Rosinsäure, polymere Rosinsäure oder Rosinsäureester, wie z.B. teil- oder vollhydrierte Abietinsäureester, Foral® 85 E oder Foral 105 (der Firma Hercules), Terpen-



## 38

harze, Terpenphenolharze, aromatische Kohlenwasserstoffharze, aliphatische, gesättigte Kohlenwasserstoffharze und Petroleumharze.

- 5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen können die Komponenten (A), (B), (C) oder (D), aber auch (I) oder (II) gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel (III) dispergiert werden.
- 10 Dispersion wird in dieser Schrift als übergeordneter Begriff gemäß Römpp Chemie Lexikon - CD Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, 1995, verwendet und schließt Emulsionen, Suspensionen und Lösungen mit ein.
- 15 Geeignete Lösungsmittel (III) sind beispielsweise Wasser, Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldiethylether, Triethylenglykoldiethylether, Aceton, *iso*-Butylmethylether, Diethylketon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Tetrahydrofuran, *tert*-Butylmethylether, *tert*-Butylethylether, Toluol, Xylol, Pentan, Hexan, Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Butylpropionat, Ethylencarbonat,
- 25 1,2-Propylencarbonat oder 1,3-Propylencarbonat.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthaltend mindestens eine strahlungshärtbare Zusammensetzung (I) und mindestens einen Haftklebstoff (II).

30

Beispielhafte Mischungen enthalten z.B.

- (I) 90 - 99,9 Gew% der strahlungshärtbaren Zusammensetzung (I), bevorzugt 92 - 99,8, besonders bevorzugt 93 - 99,5 Gew% und ganz besonders bevorzugt 94 - 99 Gew%, sowie
- 35 (II) 0,1 - 10 Gew% des Haftklebstoffes (II), bevorzugt 0,2 - 8, besonders bevorzugt 0,5 - 7 Gew% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew%.
- 40 (I) und/oder (II), sowie gegebenenfalls die Komponenten (A), (B), (C) und/oder (D) können in dem Lösungsmittel (III) dispergiert sein. Dabei ist der Anteil von (III) an der jeweiligen Lösung durch dessen Lösungseigenschaften bedingt. Er kann zwischen 10 und 99 Gew%, bevorzugt zwischen 20 und 98 Gew% und besonders
- 45 bevorzugt zwischen 30 und 95 Gew% betragen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen erfolgt durch inniges Vermischen der Komponenten (I), oder dessen Einzelkomponenten (A) bis (D), und (II), sowie gegebenenfalls dem Lösungsmittel (III) in beliebiger Reihenfolge. Dies kann gegebenenfalls 5 unter Schutzgas erfolgen.

Die Temperatur bei der Herstellung ist nicht beschränkt und ist in der Regel nach unten durch die Gefrier- beziehungsweise Glasübergangstemperatur und nach oben durch den Siedepunkt oder die 10 Härtungstemperatur der jeweiligen Komponenten oder Gemische begrenzt. Beispielsweise beträgt die Temperatur von 0 °C bis 80 °C, bevorzugt von 10 °C bis 70 °C und besonders bevorzugt von 20 °C bis 60 °C.

15 Die Beschichtung der Substrate mit den erfindungsgemäßen Mischungen erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man wenigstens eine erfindungsgemäße Mischung, beispielsweise in Form einer Dispersion oder auch ohne Lösungsmittel (III), auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten 20 Stärke aufbringt und die flüchtigen Bestandteile der Dispersion, gegebenenfalls unter Erhitzen, entfernt. Dieser Vorgang kann gewünschtenfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden.

Das Aufbringen auf das Substrat kann in bekannter Weise, z. B. 25 durch Spritzen, Sprühen, Eintauchen, Spachteln, Rakeln, Airblade, Bürsten, Rollen, Walzen oder Gießen erfolgen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 3 bis 1000 g/m<sup>2</sup> und vorzugsweise 10 bis 200 g/m<sup>2</sup>.

30 Weiterhin wird ein Verfahren zum Beschichten von Substraten offenbart, bei dem man eine Beschichtungsmasse (Lack), enthaltend eine erfindungsgemäße Mischung, gegebenenfalls als Lackformulierung mit weiteren lacktypischen Additiven und/oder thermisch härtbaren Harzen versetzt, auf das Substrat aufbringt, gegebenenfalls 35 trocknet, bei der oben angegebenen Härtungstemperatur thermisch behandelt und anschließend, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zur Höhe der Härtungstemperatur, mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder bevorzugt unter Inertgas härtet.

40

Das Verfahren zum Beschichten von Substraten kann auch so durchgeführt werden, daß nach dem Aufbringen der erfindungsgemäßen Mischung oder Lackformulierung zunächst mit Elektronenstrahlen oder UV-Belichtung unter Sauerstoff oder bevorzugt unter Inertgas 45 gehärtet und anschließend bei der Härtungstemperatur thermisch behandelt wird.

## 40

Thermische und Strahlungshärtung kann selbstverständlich auch parallel erfolgen.

Die Härtung der auf dem Substrat gebildeten Filme kann  
5 gewünschtenfalls ausschließlich thermisch erfolgen. Im allgemeinen härtet man die Beschichtungen jedoch sowohl durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung als auch thermisch.

Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmit-  
10 tels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine thermische und/oder Strahlungshärtung erfolgen.

Die fertige Beschichtung weist eine Glasübergangstemperatur oberhalb der Verwendungstemperatur auf, in der Regel oberhalb Raum-  
15 temperatur.

Beispiele für aktive Energiestrahlen sind ultraviolette, Röntgen- und Elektronenstrahlen, bevorzugt sind ultraviolette und Elektronenstrahlen.

20

Weiterhin kann die Beschichtung von Substraten, auch wie folgt erfolgen, wobei man

- i) ein Substrat mit einer erfindungsgemäßen Mischung, wie zuvor  
25 beschrieben, beschichtet,
- ii) flüchtige Bestandteile der erfindungsgemäßen Mischung zur Filmbildung unter Bedingungen entfernt, bei denen der Initiator (C) im wesentlichen noch keine freien Radikale ausbildet,  
30
- iii) gegebenenfalls den in Schritt ii) gebildeten Film mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film vorgehärtet wird, und anschließend gegebenenfalls den mit dem vorgehärteten Film beschichteten Gegenstand mechanisch bearbeitet oder  
35 die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Substrat in Kontakt bringt,

iv) den Film thermisch endhärtet

40 Dabei können die Schritte iv) und iii) auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt, d. h. der Film kann zuerst thermisch und dann mit energiereicher Strahlung gehärtet werden.

Typische Härtungstemperaturen liegen bei 40 - 120 °C, bevorzugt 50  
45 - 110 °C und besonders bevorzugt 60 - 100 °C.

## 41

Im Verlauf des Härtungsprozesses kann die Temperatur gleichbleiben oder angehoben werden.

Die Härtungsdauer liegt in der Regel zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden, beispielsweise von 1 Minute bis 5 Stunden, bevorzugt 2 Minuten bis 3 Stunden, besonders bevorzugt 5 Minuten bis 2 Stunden und insbesondere von 10 Minuten bis 1 Stunde.

- Als Strahlungsquellen für die Strahlungshärtung geeignet sind
- 10 z.B. Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruckstrahler mit Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren, Impulsstrahler, Metallhalogenidstrahler, Xenonlampen, elektrodenlose Entladungslampen, Kohlebogenlampen, Elektronenblitzeinrichtungen, wodurch eine Strahlungshärtung ohne Photoinitiator möglich ist, oder Excimer-
  - 15 strahler. Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht im Wellenlängenbereich von  $\lambda=150$  bis 700 nm, besonders bevorzugt von  $\lambda=200$  bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt  $\lambda=250$  bis 400 nm, oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen
  - 20 (Elektronenstrahlung; 50 bis 1000 keV, bevorzugt 100 bis 500 und besonders bevorzugt 150 bis 300 keV) mit Vorrichtungen z.B. vom Cockroft-Walton-Typ, van-de-Graaff-Typ oder Resonanztyp. Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder
  - 25 Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

- Selbstverständlich sind auch mehrere Strahlungsquellen für die
- 30 Härtung einsetzbar, z.B. zwei bis vier.

Diese können auch in jeweils unterschiedlichen Wellenlängenbereichen strahlen.

- 35 Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase. Desweiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien
- 40 abgedeckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser. Besonders bevorzugt ist eine Bestrahlung in der Weise, wie sie in der DE-A 199 57 900 beschrieben ist.

- 45 Die erfindungsgemäßen Mischungen, gegebenenfalls in Form von Dispersionen oder Lackformulierungen, eignen sich besonders zum Beschichten von Substraten wie Holz, Papier, Textil, Leder,

- Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten, oder Metallen oder beschichteten Metallen, bevorzugt von Glas, Kunststoffen oder Metallen. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Mischungen zum Beschichten von Metall- und/oder Kunststofffolien, gegebenenfalls im Verbund, insbesondere zum Beschichten von Metall- und/oder Kunststofffolien, die als Materialien im Lebensmittelbereich Verwendung finden, z.B. zur Verpackung.
- 10 Als Kunststoffe werden dabei die dem Fachmann an sich bekannten technischen Kunststoffe verstanden, z.B. Polymere und Copolymere die (Meth)acrylsäureester, Vinylaromatische Verbindungen, z.B. Styrol, Divinylbenzol, Vinylester, z.B. Vinylacetat, halogenierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, z.B. Vinylchlorid,
- 15 Vinylidenchlorid, konjugierte ungesättigte Verbindungen, z.B. Butadien, Isopren, Chloropren,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitrile, z.B. Acrylnitril, einfach ungesättigte Verbindungen, z.B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, iso-Buten, cyclische einfach ungesättigte Verbindungen, z.B. Cyclopenten, Cyclohexen, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyllactame, wie z.B. N-Vinylcaprolactam, Vinylether, z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Propylvinylether, iso-Propylvinylether, n-Butylvinylether in einpolymerisierter Form enthalten.
- 25 Namentlich genannt seien Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyester, Polyamide, Polyester, Polyvinylchlorid, Polycarbonat, Polyvinylacetal, Polyacrylnitril, Polyacetal, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Alkydharze, Epoxidharze oder Polyurethane.
- 30 Insbesondere genannt seien ABS, AMMA, EP, EPS, EVA, EVAL, HDPE, LDPE, MBS, MF, PA, PA6, PA66, PAN, PB, PBTP, PC, PE, PEC, PEP, PETP, PF, PI, PIB, PMMA, POM, PP, PS, PUR, PVAC, PVAL, PVC, PVDC, PVP, SAN, SB, SMS, UF und UP-Kunststoffe (Kurzzeichen gemäß DIN 35 7728).

Die folgenden Beispiele sollen die Eigenschaften der Erfindung erläutern, ohne sie aber einzuschränken.

#### 40 Beispiele

Als "Teile" seien in dieser Schrift, wenn nicht anders angegeben, "Gewichtsteile" verstanden.

- 45 Die Bestrahlung mit UV-Licht erfolgte mit folgender UV-Anlage:

43

UV- Strahlerleistung: 80 W/ cm

Hg- Strahler, nicht dotiert

5 Gesamtintensität: 367mW/cm<sup>2</sup> ermittelt bei 10m/min

10	verteilt auf:	UVV	67
		UVA	150
		UVB	132
		UVC	18

Leistung: 591 mJ/cm<sup>2</sup> ermittelt bei 10m/min

15	verteilt auf:	UVV	87
		UVA	249
		UVB	223
		UVC	32

Messung der Intensität und Leistung unter Glas:

20

Gesamtintensität: 223 mW/cm<sup>2</sup> ermittelt bei 10m/min

25	Verteilt auf:	UVV	65
		UVA	148
		UVB	10
		UVC	0

Leistung: 339 mJ/cm<sup>2</sup> ermittelt bei 10m/min

30	verteilt auf	UVV	87
		UVA	244
		UVB	8
		UVC	0

35 Wellenlängenbereiche:

Wellenlänge:

UV A 320-390 nm

UV B 280-320 nm

40 UV C 250-260 nm

UV V 395-445 nm

Messung der Intensität und Leistung unter Polyesterfolie:

Gesamtintensität: 262 mW/cm<sup>2</sup>

45

44

verteilt auf: UV A 172  
UV B 9  
UV C 0  
UV V 81

5

Gesamtleistung: 364 mJ/cm<sup>2</sup>

verteilt auf: UV A 259  
UV B 0  
10 UV C 0  
UV V 105

Beispiel 1:

15 Zusammensetzung 1:

Isopropylidendicyclohexanol	40 Mol OH
Hydroxyethylacrylat	55 Mol OH
Basonat® HI 100	50 Mol NCO
20 Basonat® HB 100	50 Mol NCO
Methanol	5 Mol OH
Hydrochinonmonomethylether	0,05 bzgl. gesamt fest
Kerobit® TBK ( Di- tert-Butylkresol )	0,1% bzgl. gesamt fest
Phenothiazin	0,005% bzgl. gesamt fest
25 Lösungsmittel: Ethylacetat	Feststoffgehalt: 67,9%

Basonat® HI 100 (polyfunktionelles Isocyanat auf Basis Hexamethyldiamin mit hohem Isocyanuratanteil), Basonat® HB 100 (polyfunktionelles Isocyanat auf Basis Hexamethyldiamin mit hohem Biuretanteil) und Kerobit® TBK wurden von der BASF AG, Ludwigshafen bezogen.

30

Formulierungsansatz:

35 30 Teile der obigen Zusammensetzung 1, gelöst mit einem Feststoffgehalt von 65,4% in Ethylacetat (19,62 Gew%)

6,5 Teile AC Resin® A 258 UV (BASF AG, Ludwigshafen) gelöst mit einem Feststoffgehalt von 15% in Ethylacetat (0,981 Gew%)

40

7,8 Teile Irgacure® 2959 (Ciba Spezialitätenchemie) gelöst mit einem Feststoffgehalt von 5% in Ethylacetat (0,3924 Gew%).

Mit Hilfe eines Laborrührers wurde bei ca. 2000 U/Minute zuerst  
45 AC Resin® A 258 UV und dann Irgacure® 2959 der obigen Zusammensetzung 1 zugesetzt. Dies geschieht bei Raumtemperatur.

45

## Versuchsbeschreibung:

Der Formulierungsansatz wird mit einer Schichtdicke von 150µm mit einem Kastenraker naß auf eine Glasplatte (Laroqualität, 148 mm x 90mm x 2 mm) aufgezogen, 15 Minuten bei 60 °C getempert, nach den 15 Minuten mit einer zweiten unbeschichteten Glasplatte ebenfalls bei 60°C abgedeckt und sofort warm zweimal bei 10m/min belichtet.

- 10 Die Trockenschicht betrug 43µm, es zeigte sich eine sehr gute Zwischenhaftung.

Die Glasplatten waren per Hand nicht mehr zu trennen.

## 15 Vergleichsbeispiel 1:

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch ohne AC-Resin:

Es wurde keine Zwischenhaftung festgestellt.

20

Die Glasplatten glitten ohne Kraftanstrengung voneinander ab.

Beispiel 2:

## 25 Formulierungsansatz:

30 Teile der Zusammensetzung 1 aus Beispiel 1 gelöst mit einem Feststoffgehalt von 65,4% in Ethylacetat (19,62 Gew%)

- 30 6,5 Teile AC Resin® A 203 UV (BASF AG, Ludwigshafen) gelöst mit einem Feststoffgehalt von 15% in Ethylacetat (0,981 Gew%)

7,8 Teile Irgacure® 2959 (Ciba Spezialitätenchemie) gelöst mit einem Feststoffgehalt von 5% in Ethylacetat (0,3924 Gew%).

35

Das Mischen der Bestandteile erfolgte mit einem Laborrührer bei Raumtemperatur bei ca. 2000 U/min, wobei zuerst AC Resin® A 203 UV und dann Irgacure® 2959 der Zusammensetzung 1 aus Beispiel 1 zugesetzt wurden.

40

## Versuchsbeschreibung:

Der Formulierungsansatz wird mit einer Schichtdicke von 150µm mit einem Kastenraker naß auf eine Glasplatte (Laroqualität, 148 mm x 90mm x 2 mm) aufgezogen, 15 Minuten bei 60 °C getempert, nach den



## 46

15 Minuten mit einer zweiten unbeschichteter Glasplatte ebenfalls bei 60°C abgedeckt und sofort warm zweimal bei 10m/min belichtet.

Die Trockenschicht betrug 39µm, es zeigte sich eine sehr gute Zwischenhaftung.

Die Glasplatten waren per Hand nicht mehr zu trennen.

Der Formulierungsansatz wird mit einer Schichtdicke von 30µm mit einer Draht rakel naß auf eine 12µm starke Polyesterfolie, corona behandelt, aufgezogen, 15 Minuten bei 60°C getempert, nach den 15 Minuten mit einer zweiten Polyesterfolie abgedeckt und mit einer Gummiwalze angedrückt, danach bei Raumtemperatur zweimal bei 10m/min belichtet.

15

Die Trockenschicht betrug 76µm. Es zeigte sich eine sehr gute Haftung.

Die beiden Folien konnten nicht verletzungsfrei mit den Händen auseinander gezogen werden.

## Vergleichsversuch 2

Es wurde verfahren, wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch ohne AC-Resin: Man beobachtete keine Haftung.

Die Glasplatten glitten leicht voneinander ab. Die Folien zeigten keine Haftung.

## 30 Beispiel 3

## Formulierungsansatz

36,6 Teile Zusammensetzung 1 gelöst mit einem Feststoffgehalt von 65,4% in Ethylacetat (23,9364 Gew%)

11,3 Teile Ethylacetat

4,8 Teile AC Resin® 203 (BASF AG, Ludwigshafen) gelöst mit einem Feststoffgehalt von 50% in Ethylacetat (2,4 Gew%)

9,6 Teile Irgacure® 2959 (Ciba Spezialitätenchemie) gelöst mit einem Feststoffgehalt von 5% in Ethylacetat (0,48 Gew%)

45 Viskosität: 170 mPa.s

47

Die Bestandteile der Formulierung wurden unter Raumtemperatur bei ca. 2000 U/min mit einem Laborrührer zusammen gemischt, wobei zuerst die 11,3 Teile Ethylacetat dann das AC Resin® 203 und als letztes Irgacure® 2959 zudosiert wurden.

5

Versuchsbeschreibung:

Der Formulierungsansatz wird mit einer Schichtdicke von 30µm mit einer Draht rakel naß auf eine 12µm starke Polyesterfolie, corona  
10 behandelt, aufgezogen, 15 Minuten bei 60°C getempert, nach den 15 Minuten mit einer zweiten Polyesterfolie abgedeckt und mit einer Gummiwalze angedrückt, nach dem Andrücken mit der Gummiwalze sofort zweimal 10m/min belichtet.

15 Die Trockenschicht betrug 34µm. Es zeigte sich eine gute Haftung.

Die beiden Folien konnten nicht verletzungsfrei mit den Händen auseinander gezogen werden.

20 Beispiel 4

Der Formulierungsansatz aus Beispiel 3 wird mit einer Schichtdicke von 15 µm mit einer Draht rakel naß auf eine 12µm starke Polyesterfolie, corona behandelt, aufgezogen, 5 Minuten bei 60°C  
25 getempert, danach wurde erneut der Formulierungsansatz mit einer Schichtstärke von 15 µm mit einer Draht rakel naß auf die zuvor beschichtete Polyesterfolie aufgezogen, 5 Minuten bei 60°C erneut getempert, nach den 5 Minuten mit einer zweiten Polyesterfolie abgedeckt und mit einer Gummiwalze angedrückt, bei Raumtemperatur  
30 anschließend zweimal 10m/min belichtet.

Die Trockenschicht betrug ca. 39 µm.

Es zeigte sich eine gute Haftung. Die beiden Folien konnten nicht  
35 verletzungsfrei mit den Händen auseinander gezogen werden.

Es zeigte sich eine gute Steifigkeit.

Vergleichsversuch 3:

40

80 Teile der Zusammensetzung 1 aus Beispiel 1 gelöst mit einem Feststoffgehalt von 50% in Ethylacetat (40Gew%)

16 Teile Irgacure® 2959 (Ciba Spezialitätenchemie) gelöst mit  
45 einem Feststoffgehalt von 5% in Ethylacetat (0,8 Gew%).

## 48

Der Formulierungsansatz wird mit einer Schichtdicke von 30µm mit einer Drahrakel naß auf eine 12µm starke Polyesterfolie, corona behandelt, aufgezogen, 15 Minuten bei 60°C getempert, nach den 15 Minuten mit einer zweiten Polyesterfolie abgedeckt und mit einer 5 Gummiwalze angedrückt, sofort danach zweimal 10m/min belichtet.

Die Trockenschicht betrug ca. 30 µm.

Es zeigte sich keine Haftung. Die beiden Folien konnten verlet-  
10 zungsfrei mit den Händen auseinander gezogen werden.

Beispiel 5

Zusammensetzung 2

15

5 Gew-Teile Butylacrylat

20 Gew-Teile Glycidylmethacrylat, polymeranalog mit Acrylsäure umgesetzt

20

20 Gew-Teile Styrol

55 Gew-Teile Methylmethacrylat

25 Formulierungsansatz:

30 Teile Zusammensetzung 2 gelöst mit einem Feststoffgehalt von 50% in Ethylacetat (15 Gew%).

30 5 Teile AC Resin® A 258 UV (BASF AG, Ludwigshafen) gelöst mit einem Feststoffgehalt von 15% in Ethylacetat (0,75 Gew%).

6 Teile Irgacure® 2959 (Ciba Spezialitätenchemie) gelöst mit einem Feststoffgehalt von 5% in Ethylacetat (0,3 Gew%).

35

Versuchsbeschreibung:

Der Formulierungsansatz wird mit einer Schichtdicke von 50µm mit einem Kastenrakel naß auf eine Glasplatte (Laroqualität, 148 mm  
40 x 90mm x 2 mm ) aufgezogen, 15 Minuten bei 60 °C getempert , nach den 15 Minuten mit einer zweiten unbeschichteter Glasplatte ebenfalls bei 60°C abgedeckt und sofort warm zweimal bei 10m/min belichtet.

45 Es zeigte sich eine sehr gute Zwischenhaftung.

## 49

Die Glasplatten waren per Hand nicht mehr zu trennen.

Vergleichsbeispiel 4

- 5 Es wurde wie in Beispiel 5 verfahren, jedoch ohne AC-Resin: es wurde keine Zwischenhaftung beobachtet.

Die Glasplatten glitten leicht voneinander ab.

## 10 Beispiel 6

Formulierungsansatz B :

- 30 Teile der Zusammensetzung 2 aus Beispiel 5 gelöst mit einem  
15 Feststoffgehalt von 50% in Ethylacetat (15 Gew%).

5 Teile AC Resin® A 203 UV (BASF AG, Ludwigshafen) gelöst mit einem Feststoffgehalt von 15% in Ethylacetat (0,75 Gew%).

- 20 6 Teile Irgacure® 2959 (Ciba Spezialitätenchemie) gelöst mit einem Feststoffgehalt von 5% in Ethylacetat (0,3 Gew%).

Versuchsbeschreibung:

- 25 Der Formulierungsansatz wurde mit einer Schichtdicke von 50µm mit einem Kastenraker naß auf eine Glasplatte (Laroqualität, 148 mm x 90mm x 2 mm) aufgezogen, 15 Minuten bei 60 °C getempert, nach den 15 Minuten mit einer zweiten unbeschichteter Glasplatte ebenfalls bei 60°C abgedeckt und sofort warm zweimal bei 10m/min belichtet.

30

Es zeigte sich eine sehr gute Zwischenhaftung.

Die Glasplatten waren per Hand nicht mehr zu trennen.

## 35 Vergleichsversuch 5:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 6 beschrieben, jedoch ohne AC-Resin: es wurde keine Zwischenhaftung beobachtet.

- 40 Die Glasplatten glitten leicht voneinander ab.

Strahlungshärtbare Beschichtungen mit verbesserter Haftung

Zusammenfassung

5

Mischungen, enthaltend mindestens eine strahlungshärtbare Masse (I) und mindestens einen Haftklebstoff (II).

10

15

20

25

30

35

40

45

## Strahlungshärtbare Beschichtungen mit verbesserter Haftung

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungshärtbare Beschichtungen, deren Haftung durch Einmischen von Klebstoffen verbessert wird.

- 10 Strahlungshärtbare Lacke auf der Basis von Acrylatharzen sind bekannt und werden oft für Beschichtungen von Substraten wie Metallen oder Kunststoffformkörpern verwendet. Durch den bei der Strahlungshärtung auftretenden Polymerisationsschwund der auf das Substrat aufgetragenen Lackschicht wird die Haftung des Lackes auf
- 15 dem Substrat negativ beeinflusst.

- Es ist bekannt, die Haftung der strahlungshärtbaren Lackschicht durch eine Erhöhung des Molgewichts der Lackharze, eine Verringerung ihrer Doppelbindungsichte oder durch Zusatz von nicht-reak-
- 20 tiven Polymeren zu verbessern. Dies führt jedoch zu einem unerwünschten Anstieg der Viskosität der Lacke.

- Aus der EP-A 1 072 658 sind strahlungshärtbare, aminmodifizierte Acrylatharze bekannt, denen zur besseren Haftung aminhärtbare Polyepoxidverbindungen mit einem Molgewicht unter 2000 g/mol zuge-
- 25 mischt werden.

- Nachteilig ist hieran, daß das in der EP-A 1 072 658 beschriebene Konzept lediglich auf aminhaltige Verbindungen anwendbar ist.

30

Es besteht jedoch weiterhin ein Bedarf an strahlungshärtbaren Lacken, die eine gute Haftung auf Glas-, Metall- oder Kunststoffsubstraten haben.

- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, strahlungshärtbare Beschichtungen mit höherer Haftung zu entwickeln.

- Die Aufgabe wurde gelöst durch Mischungen, enthaltend mindestens eine strahlungshärtbare Masse (I) und mindestens einen Haftkleb-
- 40 stoff (II).

- Die erfindungsgemäß einsetzbaren strahlungshärtbaren Massen (I) sind an sich bekannt und nicht beschränkt. Sie enthalten in der Regel mindestens eine radikalisch und/oder kationisch polymerisierbare Gruppe.
- 45

## 2

Polymerisierbare Gruppen können solche sein, die ungesättigte Bindungen aufweisen, bevorzugt Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

5 Radikalisch polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise isolierte ethylenisch ungesättigte Gruppen, konjugierte ungesättigte Gruppen, vinylaromatische Gruppen, vinyl- und vinylidenchloridische Gruppen, N-Vinylamide, Vinylpyrrolidone, Vinyl lactame, Vinylester, (Meth)acrylester oder Acrylnitrile.

10

Kationisch polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise Isobutyleneinheiten oder Vinylether.

Die bevorzugten strahlungshärtbaren Massen (I) enthalten als polymerisierbare Gruppen bevorzugt Acrylat-, Methacrylat- oder Vinyletherfunktionen.

Üblicherweise enthält eine erfindungsgemäß verwendbare strahlungshärtbare Masse (I)

20

- (A) mindestens eine polymerisierbare Verbindung mit mehreren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen,
- (B) gegebenenfalls Reaktivverdünner,
- (C) gegebenenfalls Photoinitiator sowie
- 25 (D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

Als Verbindungen (A) kommen strahlungshärtbare, radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit mehreren, d.h. mindestens zwei, copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen in Betracht.

30

Bevorzugt handelt es sich bei Verbindungen (A) um Vinylether- oder (Meth)acrylatverbindungen, besonders bevorzugt sind jeweils die Acrylatverbindungen, d.h. die Derivate der Acrylsäure.

35

Bevorzugte Vinylether- und (Meth)acrylat-Verbindungen (A) enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

40

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen (A) mit einem Gehalt an ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen von 0,1 - 0,7 mol / 100 g, ganz besonders bevorzugt 0,2 - 0,6 mol / 100 g.

45 Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Verbindungen (A) liegt, wenn nicht anders angegeben, bevorzugt unter 15000, besonders bevorzugt bei 300 - 12000, ganz besonders bevorzugt bei 400 bis

5000 und insbesondere bei 500 - 3000 g/mol (bestimmt durch Gel-permeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

- 5 Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester sowie Vinylether von mehrfunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind
- 10 z.B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und deren höher kondensierte Vertreter, z.B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte
- 15 phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden
- 20 alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole.

- Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere
- 25 Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d.h. 1 mol Hydroxylgruppe kann mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

- Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Poly-
- 30 ester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)acrylsäureester oder Vinylether von Polyesterolen handelt.

- Als Polyesterole kommen z.B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren,
- 35 mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Terephthalsäure deren Isomere und
- 40 Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole
- 45 vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.